



# Simulation mésoscopique de polyélectrolytes aux interfaces

Cyrille Ibergay

## ► To cite this version:

Cyrille Ibergay. Simulation mésoscopique de polyélectrolytes aux interfaces. Chimie analytique. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2009. Français. NNT : 2009CLF21999 . tel-00724510

**HAL Id: tel-00724510**

**<https://theses.hal.science/tel-00724510>**

Submitted on 21 Aug 2012

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Numéro d'ordre : D.U. 1999

UNIVERSITE BLAISE PASCAL

(UFR Sciences et Technologies)

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES

N° : 629

## **THESE**

présentée en vue de l'obtention du diplôme de

**DOCTEUR D'UNIVERSITE**

(Spécialité : Chimie Physique)

## **Simulation mésoscopique de polyélectrolytes aux interfaces**

**Cyrille Ibergay**

Soutenue le vendredi 11 décembre 2009 devant la commission d'examen suivante :

Rapporteur : B. ROUSSEAU (DR-CNRS)

Rapporteur : D. BORGIS (DR-CNRS)

Directeur de thèse : P. MALFREYT (Pr-UBP)

Examineur : F. GOUJON (MC-UBP)

Examineur : A. GHOUFI (MC-IPR)

Examineur : M. COUTY (Michelin)

Examineur : D. TILDESLEY (Pr-Unilever)



‘La première année on achète les meubles, la deuxième année on déplace les meubles, la troisième année on partage les meubles.’<sup>a</sup>

**Frédéric Beigbeder**



*à tous ceux qui ont su être là, et surtout à ceux qui le sont encore...*



## REMERCIEMENTS

Mon travail de thèse s'est déroulé au laboratoire de Thermodynamique et Interactions Moléculaires à l'Université Blaise Pascal de Clermont-Ferrand. Je tiens à remercier M. Agilio Padua , directeur du laboratoire, pour m'avoir accueillis et permis de mener à bien toutes mes recherches. Je tiens également à remercier les membres du jury pour le temps qu'ils ont consacré à l'examen de ce manuscrit.

Je souhaite tout particulièrement remercier mon directeur de thèse, Patrice Malfreyt qui a su, durant ces quatre années, se montrer constamment disponible et orienter mes travaux dans la bonne direction. J'espère de tout coeur que l'ASM lui ramènera un bouclier de Brennus pour le remercier pour sa grande implication dans ces travaux.

J'aimerais également remercier mon co-encadrant, Florent Goujon, pour sa participation dans ces recherches et ses nombreuses compétences techniques, ainsi que Dominic Tildesley pour les nombreuses idées dont il nous a fait part durant ses déplacements réguliers à Clermont-Ferrand.

Si ces quatre dernières années sont passées aussi vite, c'est en grande partie grâce à la qualité des personnes qui cohabitent au sein de ce laboratoire, j'aimerais ainsi remercier l'ensemble des permanents et des non-permanents dont la vie a ponctué la mienne. Je leur souhaite le meilleur pour la suite de leur carrière.

Je n'oublie pas également l'ensemble des personnes avec qui j'ai eu la chance de travailler durant ces quelques années, que ce soit au département de chimie de l'Université Blaise Pascal ou à l'IUT Biologie de l'Université d'Auvergne. Des collègues enseignants, aux personnels techniques et administratifs, je les remercie tous du fond du coeur. J'aimerais distinguer deux personnes dont l'apport a été inestimable : Danielle, avec qui il fut un réel plaisir d'apprendre avant de travailler à ses côtés. Que sa retraite soit aussi paisible qu'elle l'espère. Et Fatima, qui a su pendant son année passée au laboratoire, se montrer bien plus importante qu'elle ne le pensait...

Quant à ceux qui m'ont connu en tant que collègue et avec qui je suis devenu ami, mes remerciements sont infinis. Votre présence est, j'espère que vous l'avez compris, bien plus qu'essentielle. Dimitrios & Natasha, Yohann & Aurore, Alfonso, Mickael & Jean Claude, il semblerait que nos chemins vont se croiser encore un petit moment...

Sinon je tiens à te préciser, cher Johan, que mon canapé demeure à ta disposition, ainsi qu'à celle de ta famille, pour encore quelques années... Encore merci pour tout...

Quant aux Arcis, c'est encore autre chose. Ma convalescence à Royat n'a duré



que trop longtemps et je ne peux que vous remercier, encore et toujours, pour tout ce que vous avez fait... J'attends votre retour avec impatience, n'en doutez pas !

J'aimerais également remercier Frédéric Biscay, mon Ami, mon Binôme, mon associé et j'en passe. J'ai malheureusement bien peur que, quelle que soit la façon d'exprimer ma gratitude, cela ne soit ni suffisant, ni assez bien formulé. Ces huit années passées à tes côtés ont vu naître de nombreux projets, de grandes mais aussi de moins grandes ambitions. Je vous souhaite tout le bonheur du monde, à toi, à Laurence et à Alexandre. Et j'espère surtout que les années à venir soient encore meilleures...

J'aurai, je pense, aussi bien du mal à trouver les mots justes pour remercier Thibaud Herbst. Dans un cas comme celui ci, le terme d'ami est à mon avis, bien insuffisant pour te qualifier... Comme tu l'a bien compris, tu assure le rôle que j'assume avec mes élèves... Et ce n'est pas peu dire... Et je te rassure, j'ai gardé tous les e-mails en provenance de la manufacture et j'attends le prochain d'une seconde à l'autre...

Ma vie s'est organisée durant ces dernières années autour de nombreuses personnes, les remercier toutes va être difficile mais je vais essayer de n'oublier personne !

Tout d'abord mes anciens collègues de faculté. Sébastien, que l'avenir soit radieux à Sainte Eugénie et Cyril, j'espère que tu sera docteur un jour...

Un grand merci également à mes brivadois préférés : Nelly, Pierrick, Chantal & Alain. Je vous attends dès que vous passez à Clermont pour aller diner ! Quant aux grandioses : Eric, Luc & Solene, Philippe & Françoise ; encore merci pour tous les dimanches matin où je me suis réveillé légèrement fatigué chez vous ! Merci à vous pour tous ces apéros et ces repas improvisés...

Merci également à toutes les petites étudiantes en médecine avec qui j'ai passé finalement pas mal de soirées : Chloé, Pauline, Maïfa, Fanny et les autres... En espérant que vous deviendrez de vrais médecins un jour !

Ma première année de thèse s'est déroulée au rythme de la BNP, je n'oublierai donc pas Arnaud, Benoît & Julie, Carole & Damien, Vincent, Nahouelle, Audrey, Coralie et tous ceux dont je n'ai plus de nouvelles...

Dernièrement, les laboratoires Théa les ont remplacés, alors encore merci à Cyrille, Doudou, Elodie et tous les autres... Sans oublier Caroline, qui a eu une très grande idée l'autre jour...

Un grand merci à l'Afterworks pour m'occuper un jeudi par mois. Surtout à

Pauline et tou(te)s les autres...

Et puis qu'aurait été ma dernière année de thèse sans le Bimb's Bar... Un énorme merci au patron, Tristan, et aux piliers : Loos, Paco, Amande, Camille & Delphine, Arnaud, Jean-François, Cora ; ainsi qu'aux dizaines de personnes que j'ai rencontrées, perdues dans l'underground brivadois... C'est fou le nombre de personnes de confiance qu'on peut rencontrer autour d'un kikicola...

Et puis, que dire du Rugby Club de Riom... Le nombre de soirées mémorables passées avec vous est incalculable... Merci donc à Jean-Louis, François & Bertrand & Gladys, Matthieu T & G, Jean Marc Marc Marc, Fut, Bambiche, PG, JB et Karol... En espérant que vous gagnerez quelque chose cette année...

Et avant de remercier toutes les personnes que j'ai rencontrées par l'intermédiaire de Cours Blaise Pascal, j'aimerais dire un grand merci à l'Education Nationale. C'est grâce à tous ses membres (ministres, professeurs et j'en passe) que notre grande aventure a été possible. Alors s'il vous plaît : ne changez rien !

J'aimerai donc remercier tout d'abord nos professeurs qui ont su transmettre nos valeurs : Emmanuel, Julie, Julien, Edouard, Laurence, Sidonie, Charlène, Delphine. Mais également tous les parents avec qui j'ai passé des heures à discuter : Mme & M. Ayat, Chaleil, Richard, Jamon, Buonocore, Huot, Desormiere ; Mme Bernard, tout le temps passé chez vous a été un délice. Et puis je ne remercierais jamais assez mes élèves, qui depuis 4 ans animent, pour ne pas dire plus, ma vie. C'est toujours un plaisir d'avoir des coups de fils et des SMS même en plein milieu de la nuit... Alors par ordre chronologique :

Delphine & Caroline, François & Alexandre, Eva ;

Baptiste & Alice, Maxime, Camille, Marine, Céline, Hélène, Claire, Pauline & Thomas, Benoît ;

Juliette & Alix, Nicolas, Thomas & Sylvain, Dominique & Sébastien, Sara ;

Antoine & Lucille, Maxime, Alexei, Caroline, Jonathan, Lisa, Hélène, Florence, Emma, Théo ;

Juliette, Caroline, Valentin & Thibault, Magali, Alexanne & Victoria. Matthieu, Pierre Alexandre, Robin ;

Et puis mes petits Term ES de Fénelon avec qui c'est toujours un traquenard et qui tentent toujours de goubiter en me posant pège : Jonathan, Louis le chacal, Benoît, Mickael, Antoine, Xavier, Thomas, Lucien, Sarah, Laurène et surtout mon élève préféré, le plus fat : Jean-Baptiste.

Sans oublier tous mes étudiants de Licence (Julie & Julie) et de l'IUT (Jessy,

Adeline, Camille et les autres...)

Il m'est, j'espère que vous me pardonneriez, assez difficile de remercier les membres de ma famille à leur juste valeur. C'est seulement avec les années qui passent que je prends conscience de votre rôle qui s'avère bien plus important que je ne le pensais...

Les gens qui me connaissent bien savent que ma vie en dehors du travail se limite à peu de choses. Principalement aux moments que je partage avec eux et je ne les remercieraient jamais assez pour le temps qu'ils me consacrent. Mais ils savent aussi que quelques petites choses beaucoup plus matérielles occupent les quelques temps libres qu'il me reste. J'aimerais ainsi remercier Mercedes, leurs voitures sont parfaites, il ne me reste plus qu'à garder mon permis pour en profiter. HBO, FX, NBC, FOX, CBS, ABC qui occupent mes nuits d'insomnies avec leurs productions télévisuelles. Marlboro, Nespresso et les 12 ans d'âge, qui m'aident à supporter certains moments. Apple pour avoir inventé des Ipods, des iPhones et des macbook pro qui m'occupent à chaque instant et Facebook pour le reste du temps...

Pour terminer, j'aimerais remercier, deux personnes qui, à mon grand regret, ne font plus vraiment partie de ma vie. Si ma vie est ce qu'elle est aujourd'hui, c'est en grande partie grâce à vous deux. Les jours, les soirées, les nuits passés à vos côtés ont bien plus compté que tout le reste. Que vous ayez douté de votre importance, du respect et des intentions que j'avais à votre égard, me désole encore aujourd'hui. Je continuerai encore un moment à regretter les choses que j'aurai du faire et surtout, ne pas faire. Je tenais à vous dire que j'avais prévu de vous dédicacer ce manuscrit, car pendant des années vous avez été *ma* famille. Aujourd'hui, cela semble malheureusement un peu déplacé...

# Notations utilisées

Les vecteurs sont représentés en caractères gras minuscules. Les composantes scalaires de ces vecteurs sont en minuscule :

$\mathbf{r}_i, \mathbf{v}_i$  : vecteurs position et vitesse de la particule  $i$ .

$\mathbf{r}_{ij}$  : vecteur entre les positions des particules  $i$  et  $j$ .

$\hat{\mathbf{r}}_{ij}$  : vecteur unitaire entre les positions des particules  $i$  et  $j$ , soit  $\hat{\mathbf{r}}_{ij} = \frac{\mathbf{r}_{ij}}{\|\mathbf{r}_{ij}\|}$ .

$r_{x,i}$  : composante suivant l'axe  $x$  du vecteur position de la particule  $i$ .

$r_{ij} = \|\mathbf{r}_{ij}\|$  : norme du vecteur.

Les tenseurs sont représentés en majuscules et caractères gras. Leurs composantes scalaires sont en majuscule :

$\mathbf{P}, \mathbf{T}$  : tenseurs de pression et de température.

$P_{xy}$  : composante transverse  $xy$  du tenseur de pression.

**Caractères grecs :**

$\alpha, \beta$	indices représentant une composante $x, y$ ou $z$
$\gamma$	friction locale de la force dissipative
$\dot{\gamma}_a$	taux de cisaillement
$\Gamma$	constante de couplage
$\delta t$	pas d'intégration
$\Delta z$	épaisseur d'un élément de volume
$\varepsilon_0$	permittivité du vide
$\varepsilon$	permittivité du milieu
$\zeta$	coefficient de friction
$\eta, \eta_{min}$	viscosité et viscosité minimale
$\theta_{ij}$	nombre aléatoire utilisé dans la force stochastique
$\theta$	conditions de solvant théta
$\kappa$	constante d'écrantage
$\lambda_B$	longueur de Bjerrum
$\lambda_D$	longueur de Debye
$\lambda_{GC}$	longueur de Gouy-Chapman
$\lambda_M$	paramètre d'Oosawa-Manning
$\Lambda$	longueur d'onde de De Broglie
$\mu, \mu^{id}, \mu^{ex}, \mu^{conf}$	potentiels chimiques total, idéal, d'excès et configurationnel
$\nu$	exposant de Flory
$\pi$	pression partielle
$\rho$	densité
$\rho_a$	densité de greffage de la brosse de polymères
$\sigma$	amplitude de la force stochastique
$\sigma_{eff}$	diamètre effectif des monomères
$\Psi$	champ électrostatique
$\omega^C, \omega^D, \omega^R$	potentiels utilisés dans les forces conservative, dissipative et stochastique

Caractères romains :

$a_{ij}$	paramètre d'interaction de la force conservative
$b$	distance entre deux monomères reliés
$c_s$	concentration en sel ajouté
$c'_s$	concentration en sel théorique dans la solution
$c'_{si}$	concentration en sel effective dans la solution
$c''_{si}$	concentration en sel effective dans la brosse de polymères
$D$	séparation entre les deux surfaces greffées
$D_0$	séparation entre les surfaces, pour le système de référence
$e$	charge élémentaire
$f$	fraction de monomères chargés d'une chaîne de polymère
$f_i$	fraction d'ions condensés
$f_{ci}$	fraction d'ions confinés dans la brosse de polyélectrolytes
$\mathbf{f}_i$	force appliquée à la particule $i$
$F$	énergie libre de Helmholtz
$g(r)$	fonction de distribution radiale
$h$	épaisseur d'une brosse
$h_0$	épaisseur d'une brosse, pour le système de référence
$\mathbf{h}_x^{\max}, \mathbf{h}_y^{\max}, \mathbf{h}_z^{\max}$	nombre de vecteurs de l'espace réciproque
$H$	épaisseur de la couche de contre-ions
$i, j$	indices représentant des particules ou des types de particules
$I$	coefficient d'interpénétration
$k_B$	constante de Boltzmann
$L$	longueur du contour d'une chaîne de polymères
$L_x, L_y, L_z$	dimensions du système simulé
$L'_z$	dimension suivant $z$ de la cellule de simulation allongée

$n'_+, n'_-$	nombre de particules positives et négatives dans la solution
$n''_+, n''_-$	nombre de particules positives et négatives dans la brosse de polymères
$N$	nombre de monomères d'une chaîne de polymères
$N_p$	nombre de molécules d'eau dans une particule DPD
$N_p$	nombre de chaînes de polymères
$N_s$	nombre de molécules de sel ajoutées
$P$	pression
$q_i$	charge de la particule $i$
$\mathbf{r}$	vecteur position
$r_c$	rayon de coupure
$r_c^r$	rayon de coupure des forces dans l'espace réel avec la méthode EW3DC
$r_e$	rayon de coupure électrostatique
$R_f$	rayon de Flory
$T$	température
$U$	énergie
$\mathbf{v}$	vecteur vitesse
$v_2, v_3$	coefficients du viriel
$v_{\text{eff}}$	volume exclu effectif
$V$	volume de la cellule de simulation
$x, y, z$	indices représentant les axes du repère cartésien
$\langle z_m \rangle$	hauteur moyenne de la brosse de polymères
$\langle z_{ci} \rangle$	hauteur moyenne de la couche de contre-ions
$Z_i$	valence de l'ion $i$

---

# Table des matières

---

<b>Remerciements</b>	<b>7</b>
<b>Notations utilisées</b>	<b>11</b>
<b>1 Introduction</b>	<b>19</b>
<b>2 Théorie des polymères</b>	<b>25</b>
2.1 Chaînes libres en solution . . . . .	25
2.1.1 Chaînes neutres . . . . .	26
2.1.2 Chaînes chargées . . . . .	29
2.2 Brosses de polymères neutres . . . . .	35
2.2.1 Lois d'échelle . . . . .	35
2.2.2 Interaction entre deux brosses . . . . .	38
2.3 Brosses de polyélectrolytes . . . . .	39
2.3.1 Lois d'échelle . . . . .	40
2.3.2 Présence d'un sel . . . . .	46
2.3.3 Equilibre de Donnan . . . . .	47
2.3.4 Interaction entre deux brosses . . . . .	52
<b>3 Dynamique des particules dissipatives</b>	<b>55</b>
3.1 Introduction . . . . .	55
3.2 Modèle . . . . .	58
3.3 Interactions électrostatiques . . . . .	60
3.3.1 Résolution du champ électrostatique avec une grille (PPPM)	60



---

3.3.2	Sommation d'Ewald (EW3DC)	64
3.4	Méthodologie de simulation	68
3.4.1	Brosses de polymères	68
3.4.2	Forces de non-croisement	70
3.4.3	Equilibre thermodynamique	73
3.4.4	Simulation dans l'ensemble grand canonique ( $\mu VT$ )	80
3.4.5	Application d'un cisaillement	83
<b>4</b>	<b>Modélisation de sel et de polyélectrolytes</b>	<b>87</b>
4.1	Sel en solution	87
4.1.1	Description du système	87
4.1.2	Validation de l'équilibre mécanique	90
4.2	Sel confiné	90
4.2.1	Description du système	91
4.2.2	Validation de l'équilibre mécanique	92
4.3	Brosses de polyélectrolytes	95
4.3.1	Description du système	96
4.3.2	Propriétés structurales	97
4.3.3	Equilibre thermodynamique	103
4.3.4	Longueurs caractéristiques	109
4.4	Temps de calcul	110
4.5	Conclusion	113
<b>5</b>	<b>Brosse de polyélectrolytes</b>	<b>115</b>
5.1	Définition du système	115
5.2	Densité de greffage	116
5.3	Fraction de charge	124
5.4	Concentration en sel	130
5.5	Electroneutralité et équilibre mécanique	140
5.6	Conclusion	141
<b>6</b>	<b>Interaction entre deux brosses de polyélectrolytes</b>	<b>143</b>
6.1	Définition du système	144
6.2	Fraction de charge pour une séparation donnée	144
6.3	Etude en compression	150
6.3.1	Fraction de charge	151
6.3.2	Densité de greffage	159

6.4	Conclusion . . . . .	161
<b>7</b>	<b>Propriétés rhéologiques de brosses de polyélectrolytes</b>	<b>173</b>
7.1	Introduction . . . . .	173
7.2	Définition du système . . . . .	175
7.3	Cisaillement de brosses de polyélectrolytes . . . . .	175
7.4	Conclusion . . . . .	188
<b>8</b>	<b>Conclusion</b>	<b>191</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>197</b>



---

## INTRODUCTION

---

DEPUIS une quarantaine d'années, les matériaux polymères ont envahi notre quotidien, que ce soit dans l'automobile, l'emballage ou le textile. Leur utilisation est très ancienne (1200 av. J.C.), époque à laquelle ils étaient directement tirés de substances végétales. Il faudra attendre le XX<sup>ème</sup> siècle, et le développement industriel, pour que des chimistes élaborent des techniques de synthèse de ces molécules aux propriétés particulières.

Les polymères sont de longues chaînes constituées de la répétition de motifs moléculaires appelés monomères [1]. Les polymères se trouvent aussi bien à l'état solide, liquide ou en solution. Dans le cas des polymères en solution, deux grandes familles sont distinguées : les polymères neutres et les polyélectrolytes (PELs), composés de groupement ionisables susceptibles de se dissocier dans un solvant polaire. En effet, les interactions électrostatiques entre les monomères chargés entraînent des comportements qui peuvent être très différents de ceux des polymères neutres. Certaines de leurs propriétés sont assez proches de celles des électrolytes (sel) et dépendent généralement des groupements chimiques présents et du pH de la solution.

Très diverses à la fois par leur composition, leur structure et leur fonction, les chaînes de polymères ont deux caractéristiques universelles d'intérêt majeur. Tout d'abord, ces macromolécules ont une taille intermédiaire entre celles des molécules simples et celles des objets colloïdaux. Ainsi, le greffage ou l'adsorption de polymères sur la surface de particules colloïdales permet la stabilisation (industrie alimentaire) ou au contraire la floculation (traitement des eaux) des suspensions. De plus, les chaînes de polymères possèdent une nature flexible. Elles peuvent ainsi s'étirer sous

contrainte, ou résister à l'étirement. Cette caractéristique a été largement utilisée par l'industrie textile et a permis l'essor de nouveaux matériaux tels que le NYLON, le LYCRA<sup>®</sup> ou encore le Gore-Tex<sup>®</sup>. De même, l'ajout de polymères en solution permet d'élaborer des fluides dits complexes, dont les propriétés sont caractérisées par leur viscoélasticité. Ainsi, de nombreux produits industriels sont confectionnés en tirant partie de cette spécificité comme les produits d'entretien, les cosmétiques, les peintures...

L'emploi de polymères aux interfaces offre également bon nombre d'applications. Le revêtement d'une fine couche de polymères est couramment utilisé pour changer les propriétés interfaciales telles que le mouillage (lentille de contact), l'adhésion (colle), ou l'anti-adhésion (lubrifiant).

Les polymères sont également largement étudiés en biologie. En effet, de nombreuses macromolécules physiologiques sont des polyélectrolytes. L'exemple le plus notable est l'ADN qui se dissocie en solution pour former un polyion négatif. De façon plus générale, la plupart des protéines sont des polyélectrolytes en raison de la présence de groupements ionisables.

Outre la multitude d'applications industrielles, l'étude des polymères reste d'un grand intérêt fondamental. L'étude des brosses de polyélectrolytes constituées de chaînes de polyélectrolytes greffées par une de leur extrémité à une surface constitue un sujet très actif depuis une trentaine d'années. Le champ d'utilisation de ces systèmes est très large [2] : chimie, biologie, médecine, physique, nanotechnologies. Les premières études sur les brosses de polyélectrolytes ont mis en évidence leurs propriétés physiques, leurs capacités à augmenter la lubrification [3] ou à stabiliser des colloïdes [4, 5]. De plus, de nombreuses études plus récentes, révèlent leur importance en biologie et de possibles applications médicales [6, 7].

L'étude des brosses de polyélectrolytes a débuté à la fin des années 70, Alexander [8] a été pionnier dans l'utilisation de lois d'échelle pour décrire le comportement de ces systèmes. Depuis une trentaine d'années, de nombreux travaux expérimentaux et théoriques sur les brosses de polyélectrolytes ont permis de mieux appréhender le comportement de ces systèmes complexes. L'utilisation de dispositifs expérimentaux à force de surface (dits SFA de l'anglais *Surface Force Apparatus*) a été monnaie courante pour évaluer les interactions entre deux surfaces greffées [9, 10, 11]. De

nombreuses techniques ont également été utilisées pour analyser leur structure : la réflectométrie aux rayons X [12], l'ellipsométrie [13] ou encore la spectroscopie infrarouge [14]. L'étude théorique des brosses de polyélectrolytes a également été très intense durant ces dernières décennies. Nous devons les premières avancées dans le domaine à Mikalavic et Marcelja [15] et Misra *et al.* [16], mais il faudra attendre l'établissement de lois d'échelle par Pincus [5] et Borisov *et al.* [17] pour appréhender correctement le comportement des brosses de polyélectrolytes dans le régime osmotique, où l'élasticité des chaînes de polymères et la pression osmotique due aux contre-ions se compensent.

Durant la dernière décennie, le développement des méthodes de simulation moléculaire a participé activement à la compréhension du comportement des brosses de polymères. La simulation est un excellent outil pour vérifier les lois d'échelle et pour obtenir une description des systèmes à l'échelle moléculaire. Les travaux de Seidel *et al.* [19, 20, 21, 22, 23, 24, 25] ont approfondi la compréhension des brosses de polyélectrolytes en interaction ainsi qu'en présence de sel. Plus récemment, Hehmeyer *et al.* [26, 27] ont complété ces travaux par l'étude d'autres polyélectrolytes et par la méthode Monte Carlo. Cependant, la simulation de systèmes chargés à l'échelle moléculaire nécessite des temps de calcul souvent prohibitifs en raison de la nature des interactions électrostatiques et de la description réaliste du système. L'utilisation de techniques spécifiques pour évaluer le potentiel coulombien est nécessaire. En effet, la modélisation de brosses de polyélectrolytes implique un système dont la dimension est finie suivant la direction normale aux surfaces greffées et donc un système périodique à deux dimensions.

L'emploi d'une méthode de simulation mésoscopique, la dynamique des particules dissipatives (DPD), ouvre de nouvelles perspectives dans le domaine de la simulation des systèmes macromoléculaires complexes. Cette méthode, permettant d'accéder à des échelles spatiale et temporelle plus grandes que les méthodes moléculaires, a été largement employée pour étudier le comportement de brosses de polymères neutres [28, 29, 30, 31, 32, 33].

L'étude des brosses de polymères est un des principaux sujets d'intérêt au sein du Laboratoire des Interactions Moléculaires de l'Université Blaise Pascal dans le cadre d'une collaboration avec Unilever Research (RU). Les investigations sur ces systèmes complexes ont été réalisées à l'aide de la dynamique des particules dissi-

patives et ont donné lieu à plusieurs publications. Les premiers travaux remontent à une dizaine d'années [28] et ont validé l'utilisation de la dynamique dissipative pour étudier le comportement de brosses de polymères neutres en équilibre. Ces travaux ont démontré que la méthodologie employée permet de respecter les équilibres thermodynamiques au sein du système et de reproduire les lois d'échelle des brosses en fonction de la longueur de chaîne. L'équipe s'est ensuite concentrée sur l'étude d'un système soumis à une force de cisaillement en fonction de la qualité du solvant [29]. Les travaux ont prouvé que la méthodologie mise en oeuvre permet d'estimer le coefficient de friction de ces systèmes tout en respectant les équilibres thermodynamiques. Une méthodologie de simulation dans l'ensemble Grand Canonique a également été développée [30] afin d'étudier le comportement de brosses de polymères sous compression. Cette méthodologie s'est avérée très performante et a permis de reproduire les profils de pression normale en fonction du taux de compression. Ces recherches ont débouché sur l'étude de systèmes sous compression soumis à une force de cisaillement [31] afin d'estimer les propriétés lubrifiantes des brosses de polymères. Les forces de friction dans ces systèmes ont également été calculées en fonction de la densité de greffage et du taux de cisaillement. Dernièrement, une méthodologie permettant de rendre compte de l'enchevêtrement dans les brosses de polymères neutres a été mise au point [32]. Ces travaux récents ont montré que la prise en compte de l'enchevêtrement influence notablement le profil du coefficient de friction en fonction du taux de compression [33].

Sous l'impulsion de nombreux travaux expérimentaux [34, 35, 36, 38, 39], théoriques [40] et de simulation [25, 41], qui ont mis en évidence les propriétés lubrifiantes des brosses de polyélectrolytes, les travaux de l'équipe se sont orientés vers la simulation de systèmes chargés sous cisaillement et compression. En effet, les brosses de polyélectrolytes présentent un coefficient de friction très largement inférieur à celui des brosses neutres et les phénomènes à l'origine de ces propriétés lubrifiantes ne sont pas encore totalement expliqués. De plus, les applications potentielles de ces systèmes sont nombreuses, particulièrement dans le domaine de la santé où de tels systèmes pourraient, à terme, être utilisés afin de diminuer la friction entre une prothèse et les tissus organiques. La compréhension des facteurs qui peuvent influencer les forces de friction dans des systèmes macromoléculaires complexes (polymères, surfaces, tensio-actifs) concourt également à une meilleure maîtrise des phénomènes qui se produisent lors du processus de lavage. C'est à travers cette problématique que Unilever soutient ces travaux.

La dynamique des particules dissipatives a pu être appliquée à ces systèmes macromoléculaires chargés grâce au développement récent de méthodes de calcul des interactions électrostatiques [42, 43]. Les deux méthodes adaptées à la dynamique des particules dissipatives font appel aux techniques classiques très couramment employées en simulation moléculaire : la sommation d'Ewald (EW3DC) [43] et la méthode Particule-Particule Particule-Mesh (PPPM) [42]. Les premiers travaux recensés [41] faisant appel à cette technique novatrice ont déjà permis de reproduire le comportement d'un système de brosses de polyélectrolytes sous contrainte.

Dans cette thèse, nous nous sommes intéressés à cette approche mésoscopique pour étudier les propriétés structurales, thermodynamiques et rhéologiques de systèmes de brosses de polyélectrolytes. Le but de ce travail est de reproduire le comportement de brosses chargées en interaction et de caractériser les propriétés aux interfaces. Pour cela, nous avons tout d'abord validé l'usage de la dynamique des particules dissipatives à la simulation de systèmes de brosses de polyélectrolytes en mettant en évidence les équilibres thermodynamiques des systèmes simulés et les différences entre les deux méthodes d'évaluation des interactions électrostatiques. Nous avons par la suite étudié l'influence de différents paramètres tels que la fraction de charge, la densité de greffage ou la concentration en sel sur les propriétés structurales de monobrosses de polyélectrolytes. Nous avons utilisé à cet effet les lois d'échelle disponibles dans la littérature afin de valider notre méthodologie de simulation. Ces recherches ont ensuite débouché sur l'étude des interactions entre deux brosses de polyélectrolytes en compression et soumises à une force de cisaillement. Notre objectif est de mettre en évidence les propriétés lubrifiantes des brosses chargées en dynamique des particules dissipatives.

Le présent manuscrit est divisé en huit chapitres. Après cette introduction, le deuxième chapitre est une partie introductive aux systèmes simulés ; les éléments théoriques relatifs aux polymères et aux polyélectrolytes seront rappelés. Nous décrirons également les différentes lois d'échelle qui caractérisent les systèmes de brosses de polymères.

Le troisième chapitre décrira la méthode de simulation utilisée lors de cette étude ainsi que les différentes techniques employées pour évaluer les interactions électrostatiques. Nous rappellerons également les méthodes de validation des équilibres



thermodynamiques.

Le quatrième chapitre validera l'utilisation de la dynamique des particules dissipatives pour l'étude de systèmes chargés confinés et de brosses de polyélectrolytes. Nous mettrons également en évidence les différences entre les méthodes (EW3DC et PPPM) pour calculer les interactions électrostatiques.

Le cinquième chapitre sera consacré à l'étude de monobrosses de polyélectrolytes. Nous examinerons l'effet de la fraction de charge de la chaîne de polymères. Nous compléterons ce travail par l'étude de l'influence de la densité de greffage et de la concentration en sel.

Le sixième chapitre est quant à lui axé sur les brosses de polyélectrolytes en interaction. L'influence des densités de charge et de greffage sur les propriétés structurales de ces systèmes sera étudié en fonction du taux de compression.

Le dernier chapitre recensera le travail mené sur des systèmes de brosses de polymères soumis à une force de cisaillement en fonction du taux de cisaillement et du taux de compression. Il représente un des objectifs majeurs de la thèse : le calcul des forces de friction dans un système de brosses de polyélectrolytes en fonction de la distance de séparation entre les deux surfaces, afin de mettre en évidence les propriétés lubrifiantes de ces systèmes.

Nous terminerons en donnant un résumé des principaux résultats obtenus avec une présentation des perspectives dégagées à partir de cette thèse.

## THÉORIE DES POLYMÈRES

---

Ce chapitre recense différentes approches théoriques permettant de comprendre le comportement des polymères en général et des polyélectrolytes en particulier. Nous développerons également les différentes lois théoriques applicables aux brosses de polyélectrolytes en solution et en présence de sel.

La description d'une chaîne de polymères se fait généralement au moyen de lois d'échelle. L'étude scientifique des polymères a montré que, malgré leur très grande variété, les longues chaînes ont un comportement universel. En effet, la composition chimique de la chaîne de polymères n'est pas obligatoirement la seule origine de ses propriétés, la structure et la conformation de la chaîne sont souvent prédominantes dans la compréhension des propriétés mécaniques. Cette universalité a permis d'en faire une description théorique par le biais de lois de puissance et un nombre restreint de paramètres.

### 2.1 Chaînes libres en solution

Les chaînes de polymères sont des macromolécules formées d'une succession d'unités chimiques semblables, les monomères, reliés les uns aux autres par des liaisons covalentes [1]. Le nombre de monomères reliés sur une même chaîne peut varier de quelques unités à plus d'un million. Il existe une grande variété de polymères, tant par leur forme que par leur composition. Leurs origines sont également très variées, ils peuvent être naturels (polysaccharides, ADN) ou bien entièrement synthétisés par une réaction de polymérisation (polystyrène, polyisoprène). L'enchaînement des

monomères peut se faire linéairement ou bien présenter des ramifications aléatoires ou régulières. Du fait des nombreux degrés de liberté des monomères, les chaînes de polymères peuvent adopter un grand nombre de conformations qui peuvent être étudiées de façon statistique. Par la suite, nous ne considérerons que les polymères les plus simples : une chaîne formée par la répétition d'un nombre fini  $N$  de monomères identiques.

### 2.1.1 Chaînes neutres

Les paramètres principaux utilisés pour décrire une chaîne de polymères sont le nombre de monomères  $N$ , ou indice de polymérisation, et la distance entre deux monomères reliés,  $b$  [1, 44]. La distance  $b$  est généralement une bonne approximation de la taille de ce monomère et peut varier de quelques angströms pour les polymères les plus simples, à quelques nanomètres pour certains biopolymères. Les caractéristiques des monomères peuvent être très variables et leur enchaînement le long de la chaîne peut se traduire par d'importantes différences de leurs propriétés.

Le modèle le plus simple permettant de décrire une chaîne de polymères est le modèle de chaîne idéale (ou FJC de l'anglais *Freely-Jointed Chain*). Ce modèle (figure 2.1) considère une chaîne composée de  $N + 1$  monomères et de  $N$  liaisons entre ces monomères. Chaque liaison est caractérisée par un vecteur  $\mathbf{r}_j$  avec  $j = 1, \dots, N$ , de même norme  $|\mathbf{r}_j| = b$ , avec  $b$  la longueur de Kuhn. Cette longueur, fonction de la nature chimique du polymère, est généralement assimilée à la notion de longueur de persistance qui caractérise une chaîne flexible. Chaque liaison peut tourner librement et indépendamment de ses voisines. A l'état liquide, la chaîne adopte dans l'espace une conformation qui, pour une molécule donnée, change sans cesse du fait de l'agitation thermique. A l'état de solide amorphe, où à un instant donné dans le cas d'un liquide, la conformation des chaînes est différente d'une molécule à une autre. Cette conformation obéit néanmoins à des lois statistiques. Ce modèle simpliste permet cependant une description relativement réaliste d'une chaîne de polymères et permet de calculer assez facilement certaines propriétés dont la distance  $R$  entre ses deux extrémités (dite "distance bout-à-bout").

Considérons une chaîne dont la position d'une extrémité est fixée à l'origine, la position du monomère  $N + 1$  est donnée par la somme vectorielle

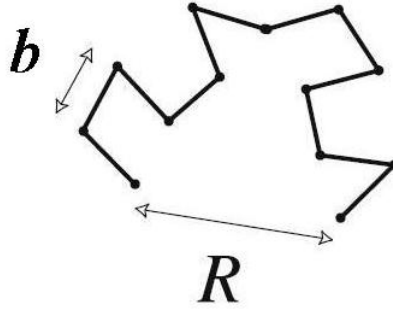


FIGURE 2.1 – Modèle de chaîne idéale où  $N + 1$  monomères sont connectés librement par  $N$  liaisons de longueur  $b$  avec une distance  $R$  entre les deux extrémités.

$$\mathbf{R} = \sum_{j=1}^k \mathbf{r}_j. \quad (2.1)$$

Comme il n'y a pas de corrélation entre les vecteurs  $\mathbf{r}_j$ , la moyenne des produits scalaires entre deux vecteurs est nulle ( $\langle \mathbf{r}_j \cdot \mathbf{r}_k \rangle = 0$  si  $j \neq k$ ). La norme moyenne des vecteurs  $\mathbf{r}_j$  est alors donnée par  $\langle \mathbf{r}_j^2 \rangle = b^2$  et la distance  $\mathbf{R}_N^2$  est proportionnelle au nombre de monomères  $N$

$$R_0^2 \equiv \langle \mathbf{R}_N^2 \rangle = Nb^2 = Lb, \quad (2.2)$$

avec  $L = Nb$ , la longueur du contour, c'est-à-dire la longueur maximale de la chaîne de polymères étendue, et  $R_0$ , la distance entre les extrémités d'une chaîne idéale. Cette distance peut donc s'obtenir à partir de la relation  $R_0 = bN^{1/2}$ .

Lorsque les interactions entre les monomères sont prises en considération, le calcul de cette distance devient plus complexe. La distance bout-à-bout,  $R = \sqrt{\langle \mathbf{R}_N^2 \rangle}$  peut s'écrire lorsque  $N \gg 1$  comme :

$$R \sim bN^\nu, \quad (2.3)$$

avec  $\nu$ , l'exposant de Flory [44]. Comme nous l'avons vu,  $\nu = 1/2$  dans le cas d'une chaîne idéale. Il est possible de reproduire expérimentalement ce cas idéal dans certaines conditions de température et de solvant, il faut alors que les interactions

attractives entre les monomères compensent les répulsions stériques. On parle alors de conditions de *solvant  $\theta$* .

Dans des conditions de *bon solvant*, les interactions solvant-monomères sont plus favorables que les interactions entre les monomères. Les monomères s'éloignent donc les uns des autres et la chaîne a tendance à gonfler. Dans ces conditions où les répulsions stériques dominent, le paramètre  $\nu$  déterminé par Flory [44] est égal à  $3/5$ . La distance entre les extrémités est alors  $R_F \sim bN^{3/5}$ . Cette distance, plus importante que dans le cas d'une chaîne idéale, est néanmoins inférieure à la distance du contour  $L$ . En effet, l'entropie conformationnelle empêche un allongement total de la chaîne et les interactions favorables avec le solvant permettent d'accéder à de nombreuses conformations stables. Dans le cas d'un *mauvais solvant*, les interactions entre monomères deviennent prédominantes et entraînent une contraction de la chaîne de polymères. Dans ces conditions, le paramètre  $\nu$  est égal à  $1/3$ .

La théorie de Flory [44] permet d'expliquer ces comportements en prenant en compte les interactions entre les monomères à l'aide d'une approximation de type *champ moyen* [45, 46]. Considérons tout d'abord les interactions répulsives entre les monomères, ces interactions peuvent être décrites par un second coefficient du viriel  $v_2$  correspondant aux conditions de bon solvant. Dans le cas où il n'y a pas d'interactions attractives entre les monomères,  $v_2$  est de l'ordre du volume du monomère ( $v_2 \sim b^3$ ) et correspond au volume exclu. Les interactions répulsives entre les monomères, qui tendent à gonfler la chaîne, sont limitées par l'élasticité de cette dernière. En effet, le nombre de conformations favorables ayant une distance entre les extrémités  $R$  de l'ordre de la distance entre les extrémités d'une chaîne non perturbée est très important. Ces conformations sont donc entropiquement favorisées par rapport aux conformations ayant une distance entre les extrémités plus grande.

La théorie de Flory pour une chaîne libre flexible ayant  $R$  pour distance entre ses extrémités est basée sur l'expression de son énergie libre de Helmholtz  $F$  en une somme de deux termes suivant la relation :

$$F \simeq \frac{R^2}{R_0^2} + v_2 R^3 \left( \frac{N}{R^3} \right)^2, \quad (2.4)$$

où le premier terme correspond à l'énergie entropique élastique due au gonflement de la chaîne de longueur  $R$ , proportionnel à la constante d'élasticité d'une

chaîne idéale. Le second terme est quant à lui proportionnel au second coefficient du viriel  $v_2$  et traduit la présence des interactions répulsives entre les monomères. La minimisation de l'énergie libre  $F$  conduit à la distance  $R$  suivante :

$$R \sim b(v_2/b^3)^{1/5} N^\nu, \quad (2.5)$$

avec  $\nu = 3/5$ . Dans le cas d'interactions purement stériques où  $v_2 \simeq b^3$ , la relation devient

$$R \sim bN^\nu. \quad (2.6)$$

Si les interactions entre les monomères sont faibles ( $0 < v_2 < b^3$ ), la relation (2.5) n'est vérifiée que pour un nombre minimal de monomères ( $N \simeq (v_2/b^3)^{-2}$ ). Si le nombre minimal de monomères n'est pas atteint, la chaîne se comporte comme une chaîne idéale et la distance  $R$  suit la relation (2.2).

Dans le cas où le coefficient  $v_2$  est négatif, correspondant aux conditions de mauvais solvant, la chaîne de polymères se contracte en raison d'interactions favorables entre les monomères. L'énergie libre s'exprime alors suivant

$$F \simeq v_2 R^3 \left( \frac{N}{R^3} \right)^2 + v_3 R^3 \left( \frac{N}{R^3} \right)^2, \quad (2.7)$$

avec  $v_3$ , un troisième coefficient du viriel positif. La minimisation de l'énergie libre  $F$  permet alors d'obtenir la relation

$$R \sim (v_3/|v_2|)^{1/3} N^\nu, \quad (2.8)$$

avec  $\nu = 1/3$ . Le chaîne de polymères forme alors un globule compact, dont la densité  $\rho$  est indépendante du nombre de monomères. La chaîne peut alors précipiter dans certaines conditions. Cette relation n'est également vérifiée qu'à partir d'un certain nombre de monomères ( $N \simeq (v_3/a^3 v_2)^2$ ) et dans ces conditions, le comportement d'une chaîne idéale est attendu pour des chaînes courtes.

### 2.1.2 Chaînes chargées

Les polyélectrolytes (PELs) sont des polymères comportant des groupements ionisables qui peuvent, dans un solvant polaire, se dissocier en chaînes de polymères

chargées (macroions) et en contre-ions de petites tailles.

Contrairement aux polymères neutres, la compréhension du comportement des polyélectrolytes en solution est loin d'être totale. La principale difficulté vient de la présence de forces coulombiennes, à longue portée, qui empêchent l'application simple des concepts de lois d'échelle. Il est également important de noter que l'influence des interactions à courte portée (volume exclu, condensation des contre-ions) et de l'élasticité de la chaîne induisent des couplages extrêmement complexes au sein de ces systèmes.

En fonction des groupements présents, les PELs sont qualifiés de polyanions (lorsque les groupements sont chargés négativement) et de polycations (chargés positivement). Si des groupements positifs et négatifs sont présents sur la chaîne de polymères, les PELs sont alors qualifiés de polyampholytes. Mais les polyélectrolytes sont plus généralement caractérisés en fonction de leur capacité à se dissocier. Les polyélectrolytes *forts* se dissocient totalement dans la gamme de pH accessible expérimentalement. La charge totale du PEL, ainsi que la distribution de la charge le long de la chaîne, sont donc uniquement imposées par la structure du polymère. Les polyélectrolytes *faibles* se dissocient quant à eux dans une gamme de pH limitée. La distribution des charges est donc une variable thermodynamique. Nous nous concentrerons durant ce travail sur l'étude de polyélectrolytes forts mais le comportement des polyélectrolytes faibles a fait l'objet de nombreuses études expérimentales [47], théoriques [48] et de simulations [49].

### Longueur de Bjerrum et Loi de Debye-Hückel

Le comportement des systèmes chargés est gouverné par deux caractéristiques, tout d'abord le potentiel coulombien de portée infinie ( $1/r$ ), ensuite la condition d'électroneutralité qui impose la présence d'au moins deux espèces ioniques. La longueur de Bjerrum est la distance  $\lambda_B$  à laquelle l'interaction coulombienne entre deux charges non écrantées est égale à l'énergie d'agitation thermique  $k_B T$ . C'est la distance minimale entre deux charges. On peut également considérer qu'au-delà de cette distance, l'énergie électrostatique devient plus faible que l'énergie d'agitation thermique.  $\lambda_B$  est donnée par

$$\lambda_B = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon k_B T}, \quad (2.9)$$

où  $\epsilon_0$  la permittivité du vide et  $\epsilon$  la constante de permittivité du milieu.

L'écrantage électrostatique est une notion très importante des systèmes chargés de type polyélectrolyte. Le point de départ du modèle proposé par Debye et Hückel est de placer un ion ponctuel  $i$  à l'origine et de calculer le potentiel électrostatique  $\psi(r)$  tout autour. Si cet ion était seul dans la solution, on aurait :

$$\psi(r) = \frac{Z_i e}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \frac{1}{r} \quad (2.10)$$

avec  $Z_i$  la charge de la particule  $i$ . Du fait de la présence d'autres ions, le potentiel est moins intense que ce potentiel direct. En effet, la présence de l'ion central  $i$  va modifier l'environnement ionique. L'équation de Poisson s'écrit alors :

$$\Delta\psi(r) = \frac{\rho_e(r)}{\epsilon_0\epsilon} = \frac{e}{\epsilon_0\epsilon} \sum_j Z_j n_j(r), \quad (2.11)$$

où  $\rho_e(r)$  est la densité locale de charge et  $n_j(r)$  est la densité locale de l'espèce  $j$ . Par définition des fonctions de distribution de paires,  $g(r)$ , on a  $n_j(r) = g_{i,j}(r)$ . La somme porte sur toutes les espèces ioniques présentes en solution. Debye et Hückel ont alors utilisé l'approximation suivante :

$$g_{i,j}(r) = \exp\left(-\frac{Z_j e \psi(r)}{k_B T}\right). \quad (2.12)$$

Cette approximation de type champ moyen néglige l'effet de l'introduction de la particule  $j$  en  $r$  sur les ions voisins. L'équation de Poisson peut alors s'écrire :

$$\Delta\varphi_i(r) = -4\pi\lambda_B \sum_j \rho_j Z_j g_{i,j}(r), \quad (2.13)$$

où  $\varphi_i$  est le potentiel sans dimension. La linéarisation des facteurs exponentiels conduit à la relation suivante :

$$\Delta\varphi_i(r) = \kappa^2 \varphi_i(r), \quad (2.14)$$

où la constante  $\kappa$  est définie par



$$\kappa = \sqrt{4\pi\lambda_B \sum_j \rho_j Z_j^2}. \quad (2.15)$$

A grande distance, le potentiel dû à l'ion central est donc fortement affaibli par la présence de l'environnement ionique. Ce phénomène propre aux systèmes chargés s'appelle l'écrantage électrostatique et  $\kappa$  est appelée constante d'écrantage. La longueur de Debye  $\lambda_D = \kappa^{-1}$ , ou longueur d'écran, représente la distance sur laquelle le potentiel s'atténue, c'est-à-dire l'échelle sur laquelle les interactions électrostatiques sont écrantées.

Nous pouvons également définir un potentiel de paires entre les particules  $i$  et  $j$  ; ce potentiel est donné par la relation

$$U_{ij}(r) = z_i z_j k_B T \frac{\lambda_B}{r} \exp(-r/\lambda_D). \quad (2.16)$$

En raison des approximations faites, l'approche de Debye-Hückel appliquée aux polyélectrolytes est généralement mieux adaptée aux solutions diluées et aux solutions pour lesquelles les interactions coulombiennes sont plus faibles que l'énergie d'agitation thermique.

### Configuration des polyélectrolytes

Le modèle fondamental utilisé pour décrire une chaîne de polyélectrolytes en solution est une chaîne de  $N$  monomères distants de  $b$ . L'approche de Flory [44] peut être utilisée pour évaluer la distance moyenne entre les extrémités  $R$ . Ainsi, l'énergie libre d'une chaîne de taille  $R$  est la somme d'une énergie de type élastique et d'une énergie de type coulombienne, dépendante de la fraction de monomères chargés  $f$  au sein de la chaîne. L'énergie libre peut alors s'écrire

$$F = \frac{R^2}{Nb^2} + \lambda_B \frac{(Nf)^2}{R} \quad (2.17)$$

avec  $\lambda_B$  la longueur de Bjerrum.

En minimisant l'énergie libre, on obtient pour  $R$  une valeur d'équilibre

$$R = \lambda_B^{1/3} (bf)^{2/3} N. \quad (2.18)$$

Ainsi, la longueur de la chaîne dépend de la fraction de charge : les interactions électrostatiques ont en effet tendance à gonfler la chaîne par rapport à un polymère neutre. Lorsque  $f$  est inférieure à la fraction de charge minimale  $f_m$ , la chaîne n'est pas sensible aux effets électrostatiques et se comporte comme un polymère neutre. Cette fraction minimale  $f_m$  est atteinte lorsque l'interaction électrostatique entre les chaînes chargées devient supérieure à l'énergie d'agitation thermique  $k_B T$ .  $f_m$  est égale à  $N^{-3/4}(b/\lambda_B)^{1/2}$ .

Une autre approche, proposée par Khokhlov et Khachaturian [50], considère la chaîne de polyélectrolytes comme une succession de *blobs* ou billes électrostatiques. Chaque bille de taille  $\xi_e$  est composée d'une partie de la chaîne comportant  $n$  monomères. Dans les conditions  $\theta$ , la chaîne reste gaussienne sur une échelle de taille inférieure à  $\xi_e$ . A l'intérieur de la bille électrostatique, la chaîne n'est pas perturbée par les interactions électrostatiques, l'énergie électrostatique entre monomères chargés est de l'ordre de l'énergie d'agitation thermique  $k_B T$ . On en déduit donc que

$$n \simeq \left( \frac{\lambda_B f^2}{b} \right)^{-2/3}, \quad (2.19)$$

et

$$\xi_e \simeq b \left( \frac{\lambda_B f^2}{b} \right)^{-1/3}. \quad (2.20)$$

La chaîne de polyélectrolytes peut alors être considérée comme un ensemble de billes électrostatiques et dont la conformation vérifie la relation

$$R = \frac{N}{n} \xi_e \simeq b N \left( \frac{\lambda_B f^2}{b} \right)^{1/3}. \quad (2.21)$$

Des travaux théoriques récents [51] ainsi que des simulations [52] tendent à prouver que cette approche permet d'estimer très fidèlement la configuration des chaînes de polyélectrolytes.

### Condensation de Manning

Lors de l'étude des polyélectrolytes, il est très important de considérer la distribution des contre-ions autour de la chaîne de PELs. Quand la chaîne est fortement chargée, le potentiel électrostatique est important et les contre-ions restent liés à la chaîne.

Ce phénomène, connu sous le nom de condensation de Manning [53, 54, 55, 56], implique alors que la chaîne possède une charge effective plus faible que la somme des charges des monomères ionisés. En effet, la proximité des contre-ions autour des chaînes de polyélectrolytes permet un meilleur écrantage des interactions électrostatiques. Ce phénomène réduit également fortement les répulsions électrostatiques entre les monomères chargés. La condensation des contre-ions est un phénomène non linéaire et qui peut être influencée par différents paramètres tels que la concentration en sel ajouté  $c_s$ .

Pour décrire ce phénomène, il convient de définir deux régions autour de la chaîne de polyélectrolytes. La première région est proche de la chaîne, où l'énergie d'interaction entre les monomères chargés et les contre-ions est supérieure à  $k_B T$ . Dans cette région les contre-ions sont considérés comme liés mais ils peuvent se déplacer le long de la chaîne. La deuxième région est quant à elle plus distante de la chaîne, où les contre-ions sont libres et où l'énergie d'interaction est de l'ordre de l'énergie d'agitation thermique. Le paramètre d'Oosawa-Manning,  $\lambda_M$  [58] permet de caractériser ces deux régions de l'espace

$$\lambda_M = \frac{\lambda_B}{b}. \quad (2.22)$$

Lorsque ce paramètre est inférieur à 1, la condensation est un phénomène négligeable, la fraction de contre-ions condensés  $f_i$  n'excède pas quelques pourcents. Mais, lorsque  $\lambda_M$  est supérieur à 1, la condensation devient importante et la charge effective du polymère est largement inférieure à sa charge théorique. La fraction de contre-ions condensés est alors proche de 100%. Pour estimer la fraction de contre-ions condensés  $f_i$  lors d'une simulation, nous allons utiliser les fonctions de distribution monomère-contre-ions. Ces distributions sont calculées à partir des distances entre chaque monomère et son contre-ion le plus proche. Il suffit alors d'estimer le pourcentage de contre-ions situés à une distance inférieure à la longueur de Bjerrum  $\lambda_B$ .

Ces interactions électrostatiques complexes conduisent à des comportements en solution très différents de ceux des polymères neutres. Le passage du régime dilué au régime semi-dilué se fait par exemple à des concentrations en polymères très inférieures à celles des solutions de chaînes neutres.

## 2.2 Brosses de polymères neutres

L'étude des chaînes greffées à une surface est un sujet d'intérêt croissant. Les brosses de polymères sont constituées de chaînes greffées à une surface par une de leur extrémité. Le greffage peut être réversible ou permanent et peut adopter de nombreuses géométries en fonction de la nature de la surface. Notre étude se limitera à la description d'un système où un nombre  $N_p$  de chaînes de polymères composées de  $N$  monomères sont greffées irréversiblement à une surface plane.

Le paramètre caractéristique d'une brosse de polymères est la densité de greffage  $\rho_a$ , qui est l'inverse de la surface moyenne disponible pour chaque chaîne. Lorsque cette densité est faible, les chaînes sont assez éloignées les unes des autres pour qu'elles n'interagissent pas entre elles. Les chaînes sont alors dans un régime dit *champignon* (figure 2.2 a). Lorsque la densité de greffage  $\rho_a$  devient supérieure à une densité limite  $\rho_a^*$ , les chaînes commencent à interagir entre elles et les chaînes s'organisent en brosses (figure 2.2 b) en raison des forces de répulsions entre les monomères. La densité de greffage limite  $\rho_a^*$  est égale à  $R^{-2}$  avec  $R$  la distance bout-à-bout de la chaîne de polymères en l'absence de solvant. Pour une chaîne dans un bon solvant, la distance bout-à-bout de la chaîne suit la prédiction de Flory [44] et  $R \sim bN^{3/5}$  avec  $N$  le nombre de monomères et  $b$  la distance moyenne entre deux monomères reliés. Dans ces conditions, la densité de greffage limite est donnée par  $\rho_a^* \sim b^{-2}N^{-6/5}$ , et les chaînes vont s'étendre afin de limiter les interactions stériques entre les monomères. La structure est caractérisée par sa hauteur verticale  $h$  qui correspond à l'épaisseur de la brosse de polymères. La hauteur  $h$  est généralement largement supérieure au rayon  $R$  de la chaîne non perturbée [59].

### 2.2.1 Lois d'échelle

L'épaisseur d'une brosse de polymères neutres (figure 2.3 a) évolue linéairement avec le nombre de monomères  $N$ . Ce comportement est très différent de celui d'une chaîne de polymères libre dans un bon solvant. Comme nous l'avons vu précédemment, la distance entre les extrémités d'une telle chaîne évolue proportionnellement à  $N^{3/5}$ . Pour les polymères neutres, les lois d'échelle permettant de relier la densité de greffage et la nature du polymère avec l'épaisseur de la brosse ont été mises au point par Alexander [8] et de Gennes [59, 60].

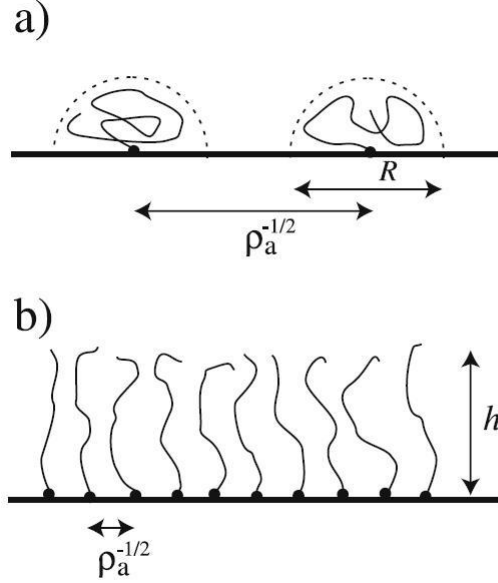


FIGURE 2.2 – Différentes conformations de chaînes de polymères greffées à une surface par une extrémité. (a) conformation en champignon ( $\rho_a^{-1/2} > R$ ) et (b) conformation en brosse ( $\rho_a^{-1/2} < R$ ).

La contribution principale de l'énergie libre d'un polymère est due à la réponse élastique de la chaîne, cette perte d'énergie libre s'exprime par

$$F_e \simeq \frac{\rho_a h^2}{N b^2}, \quad (2.23)$$

où  $\rho_a$  est la densité de greffage du polymère sur la surface,  $h$  la hauteur de la brosse et  $b$  la distance entre deux monomères reliés. La seconde contribution de l'énergie libre est quant à elle due aux répulsions stériques entre les monomères. Cette contribution est donnée par

$$F_{v_2} \simeq v_2 h \left( \frac{\rho_a N}{h} \right)^2, \quad (2.24)$$

où  $v_2$  est le deuxième coefficient du viriel. L'énergie libre totale est donc la somme de ces deux contributions, l'une attractive (équation (2.23)) et l'autre répulsive (équation (2.24)) :

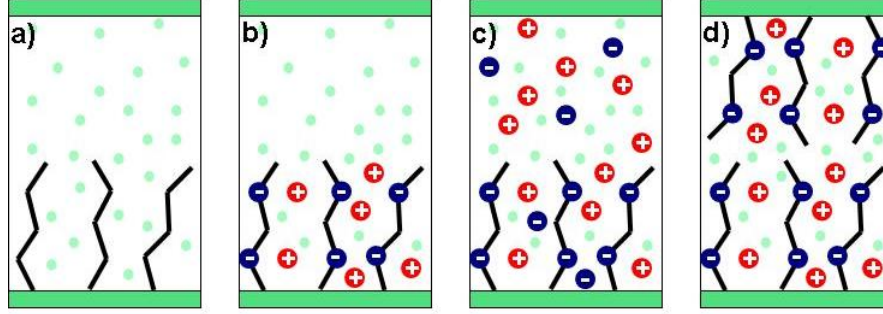


FIGURE 2.3 – Représentation schématique des différents systèmes de brosses de polymères étudiés en présence de solvant : (a) brosse de polymères neutres, (b) brosse de polyélectrolytes, (c) brosse de polyélectrolytes en présence de sel et (d) brosses de polyélectrolytes en interaction.

$$F = F_e + F_{v_2}. \quad (2.25)$$

La pression partielle étant donnée par la relation  $\pi = -(\partial F / \partial h)_{T,N}$ , les deux composantes de cette pression sont donc :

$$\pi_e \simeq -\frac{\rho_a h}{N b^2}, \quad (2.26)$$

$$\pi_{v_2} \simeq v_2 \left( \frac{\rho_a N}{h} \right)^2. \quad (2.27)$$

Sachant que la minimisation de  $F$  implique  $\pi_e = -\pi_{v_2}$ , la hauteur de la brosse peut alors s'écrire

$$h \simeq N b \left( \frac{\rho_a v_2}{b} \right)^{1/3}. \quad (2.28)$$

Cette relation linéaire par rapport au nombre de monomères  $N$  traduit la forte élongation des chaînes de polymères. Lorsque la densité de greffage devient trop faible, c'est-à-dire lorsque  $\rho_a < \rho_a^* \simeq b^{-2} N^{-6/5}$ , la hauteur devient proportionnelle à  $N^{3/5}$ . En effet, les chaînes adoptent alors une conformation très proche de celle d'une chaîne idéale dans un bon solvant.

La relation (2.28) est en accord avec les travaux de de Gennes [59] qui considère la chaîne de polymères comme une succession de billes de monomères. La relation proposée par de Gennes est la suivante

$$h \simeq N \rho_a^{(1-\nu)/2\nu} \quad (2.29)$$

avec  $\nu$  l'exposant introduit par Flory [44].

Ces approches permettant d'estimer la hauteur d'une brosse de polymères supposent que toutes les chaînes de polymères adoptent la même conformation avec le même étirement. Cependant, les résultats de nombreux travaux démontrent que le profil de densité des chaînes de polymères décroît de façon plus ou moins nette de la surface à l'extrémité des brosses de polymères. Il n'empêche que les comportements prédits par ces lois ont été largement vérifiés par des résultats expérimentaux [10], des modèles plus complexes [61] ou des simulations [18, 62].

### 2.2.2 Interaction entre deux brosses

La stabilisation de particules colloïdales contre la floculation [4, 5, 63, 64] en solution est généralement rendue possible lorsque deux brosses de polymères entrent en contact, ce qui explique l'intérêt porté aux brosses en interaction. En effet, cette stabilisation stérique est obtenue par l'adsorption forte de polymères sur les particules colloïdales. Dans le processus qui gouverne l'adsorption, la chimie du polymère peut se révéler importante pour étudier les propriétés dispersantes d'une huile de lubrification et par conséquent améliorer les processus de récupération.

De nombreux travaux expérimentaux se sont concentrés sur la mesure de la force de surface entre deux brosses en interaction [10, 11, 65]. Le comportement des brosses de polymères a également été caractérisé par le biais de lois d'échelle [8, 66] et de théories basées sur une approximation de champ autocohérent (SCF de l'anglais *self-consistent field*) [67, 68]. Ces modèles permettent de prédire la configuration des chaînes de polymères ainsi que les profils de forces de brosses comprimées. Ces prédictions sont généralement en très bon accord avec les résultats expérimentaux obtenus avec des dispositifs à force de surface [65].

Une question très importante dans l'étude de ces systèmes est la caractérisation de l'interpénétration des chaînes de polymères des deux brosses. Les lois d'échelle et les théories basées sur des approximations de champ autocohérent supposent que cette interpénétration n'existe pas. Cette question a été résolue en partie grâce à la simulation moléculaire [62], conduisant à l'établissement d'une loi d'échelle reliant l'interpénétration à la compression du système. L'utilisation de la méthode de dynamique des particules dissipatives a également permis de mettre en évidence que l'interpénétration était, pour une distance de séparation donnée, fonction de la densité de greffage  $\rho_a$  [28].

L'étude de ces systèmes soumis à une contrainte extérieure de cisaillement a été très active durant ces dernières années car la présence d'un revêtement de brosses de polymères neutres peut réduire considérablement la friction entre deux surfaces [3, 69, 70, 71]. Les interactions complexes qui ont lieu lorsque les brosses entrent en interaction expliquent la diminution du coefficient de friction. Il a été prouvé que cet effet est fortement modifié par les caractéristiques des brosses de polymères en interaction [31, ?, 33]. Les applications dans le domaine de la santé sont potentiellement nombreuses [6, 7], essentiellement dans l'espoir d'augmenter la biocompatibilité et la biolubrification des matériaux.

## 2.3 Brosses de polyélectrolytes

Les brosses de polymères peuvent également être composées de polyélectrolytes (figure 2.3 b) qui sont généralement caractérisés en fonction de leur capacité à se dissocier dans un solvant polaire. Notre étude porte plus précisément sur les brosses de polyélectrolytes forts, capables de se dissocier totalement quel que soit le pH de la solution. Leur comportement peut être semblable à celui d'une brosse neutre, mais de nombreuses propriétés diffèrent en raison de la présence d'interactions électrostatiques.

Leurs applications technologiques sont nombreuses, de la stabilisation de particules colloïdales [4] au traitement de surface [72], et sont dues aux interactions stériques et électrostatiques entre les chaînes de polymères. Dans le cas de brosses fortement chargées, les contre-ions restent à l'intérieur de la brosse [5], ce qui augmente la capacité de stabilisation de la brosse toute en la rendant moins dépendante



à la salinité du milieu aqueux qui l'entoure.

Les voies de synthèses des brosses de polyélectrolytes sont identiques à celles des brosses neutres, mais la présence d'interactions électrostatiques entre les chaînes limite la densité de greffage  $\rho_a$ . Les deux voies principales de synthèse sont les techniques dites *grafting-to* et *grafting-from*.

La méthode *grafting-to* permet de greffer chimiquement les chaînes de polymères à la surface [73]. Cette méthode présente l'intérêt de pouvoir caractériser les polymères avant leur greffage et de créer une surface greffée régulière. Néanmoins, la densité de greffage et, donc l'épaisseur de la brosse sont limitées par la cinétique de la réaction. En effet, une fois que la surface commence à être greffée, la diffusion des chaînes libres dans la brosse en constitution est ralentie en raison des répulsions stériques et électrostatiques. La technique *grafting-from* permet, quant à elle, d'obtenir une densité de greffage plus importante en utilisant une surface préparée [74, 75]. La surface est préalablement greffée par une fine couche d'amorceurs avant de réaliser une polymérisation radicalaire en solution. La synthèse ne rencontre alors plus de barrière cinétique ou thermodynamique, mais il est alors très complexe de contrôler la taille des chaînes de polymères créées.

### 2.3.1 Lois d'échelle

En fonction de la densité de greffage  $\rho_a$ , de la fraction de charge  $f$  et de la force ionique de la solution, les polyélectrolytes présentent une large gamme de propriétés. Les premiers travaux théoriques sur les brosses de polyélectrolytes ont été initiés par Miklavic et Marcelja [15] et Misra *et al.* [16]. L'établissement des premières lois d'échelle date du début des années quatre-vingt dix. Pincus [5] et Borisov *et al.* [17] ont été les premiers à proposer des modèles afin de décrire le comportement de brosses de polyélectrolytes dans le régime osmotique. Ce régime se caractérise par la compétition entre l'élasticité de la chaîne de PEL (qui tend à diminuer la taille des chaînes) et la pression osmotique des contre-ions (qui tend à allonger les chaînes).

La compréhension de ces lois d'échelle passe par l'utilisation d'un modèle de *boîte* [76], où les brosses de polyélectrolytes sont caractérisées par deux longueurs : la distance  $h$  qui correspond à l'épaisseur de la brosse et la distance  $H$  qui décrit la

hauteur de la couche de contre-ions libres (figure 2.4). Les contre-ions peuvent soit être confinés dans la brosse ( $H \simeq h$ ), c'est le cas d'une brosse de PELs forts, soit se disperser à l'extérieur de la brosse ( $H > h$ ), cas d'une brosse de PELs faibles.

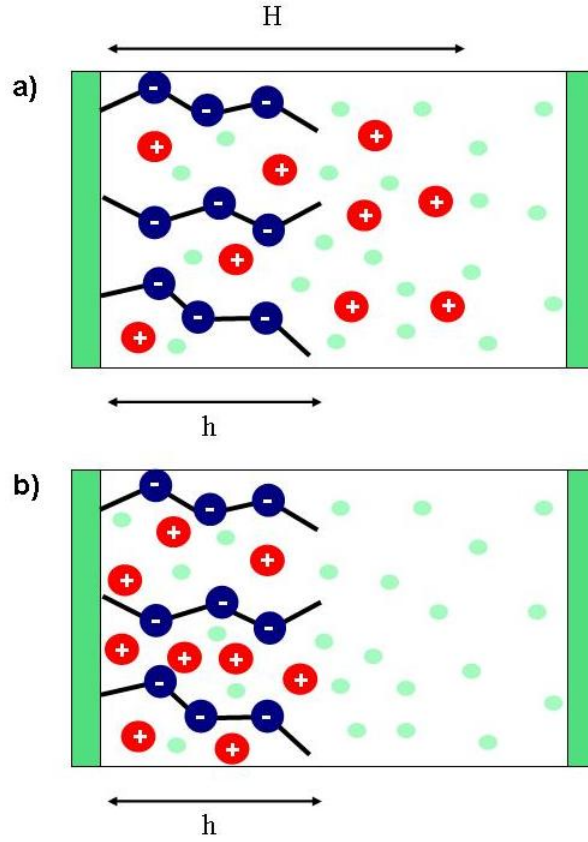


FIGURE 2.4 – Représentation schématique de brosses polyélectrolytes : (a) brosse de PELs faibles où l'épaisseur de la couche de contre-ions  $H$  est plus grande que l'épaisseur de la brosse  $h$  ; (b) brosse de PELs forts où les contre-ions sont confinés dans la brosse ( $H \simeq h$ ).

Dans le cas d'une brosse de PELs en solution aqueuse sans sel ajouté et de contre-ions monovalent, l'énergie libre s'exprime comme la somme de trois composantes répulsives et d'une composante attractive.

L'énergie libre osmotique  $F_{os}$ , qui correspond à la perte entropique due au confi-

nement des contre-ions dans la couche de hauteur  $H$  :

$$F_{os} \simeq Nf\rho_a \ln \left( \frac{Nf\rho_a}{H} \right). \quad (2.30)$$

La deuxième contribution est due aux répulsions stériques entre les monomères, les contributions des contre-ions sont quant à elles négligées. L'expression de cette contribution  $F_{v2}$  est donc identique à celle d'une brosse de polymères neutres (équation (2.24)).

La troisième contribution à l'énergie libre est une contribution électrostatique  $F_{el}$ , elle intervient uniquement lorsque les contre-ions ne sont pas confinés dans la brosse ( $H > h$ ) [20] :

$$F_{el} \simeq \lambda_B (Nf\rho_a)^2 \frac{(h-H)^2}{H}. \quad (2.31)$$

La composante attractive à l'énergie libre est due aux forces élastiques au sein de la chaîne de polymère. La composante  $F_e$  demeure donc identique à celle d'une brosse neutre (équation (2.23)).

Dans le cas de brosses de PELs fortement chargées et densément greffées, la quasi totalité des contre-ions sont confinés dans la brosse. Ce cas est généralement vérifié lorsque la longueur de Gouy-Chapman

$$\lambda_{GC} = \frac{1}{2\pi\lambda_B Nf\rho_a} \quad (2.32)$$

est faible par rapport à l'épaisseur de la brosse  $h$ . La longueur de Gouy-Chapman est la distance à laquelle les contre ions sont en interaction avec une surface chargée de densité  $efN\rho_a$  [5].

En effet, si on considère le cas où les contre-ions s'échappent de la brosse de PELs de hauteur  $h$ , la minimisation de la somme  $F_{os} + F_{el}$  mène à une hauteur

$$H = h + \frac{3\lambda_{GC}}{2}. \quad (2.33)$$

La longueur de Gouy-Chapman  $\lambda_{GC}$  étant de l'ordre de 1 Å pour les brosses de PELs fortement chargées et densément greffées, on considère alors que  $H \simeq h$ . Dans

cette situation, la contribution  $F_{el}$  disparaît et l'énergie libre  $F$  se définit alors par la somme  $F_{os} + F_e$ . Les pressions partielles résultantes sont alors données par

$$\pi_{os} \simeq \frac{Nf\rho_a}{h} \quad (2.34)$$

et  $\pi_e$  (équation (2.26)). La minimisation de l'énergie libre  $F$  dans ces conditions nous permet de définir la hauteur  $h$  de la brosse de PELs dans le régime osmotique par

$$h \simeq Nbf^{1/2}. \quad (2.35)$$

Il est important de noter que la hauteur de la brosse est, avec cette loi d'échelle, indépendante de la densité de greffage  $\rho_a$ . Les travaux de Seidel *et al.* [21, 77] ont néanmoins noté une légère augmentation de l'épaisseur de la brosse de PELs avec la densité de greffage  $\rho_a$ . Le régime ainsi atteint est appelé régime osmotique non linéaire et la loi d'échelle proposée par Seidel *et al.* [22, 24, 77] fait l'hypothèse d'un effet entropique non linéaire dû au volume fini des chaînes de polymères. En effet, le volume effectif d'une chaîne de PEL  $v_{\text{eff}}$  réduit le volume libre disponible pour les contre-ions. Cette théorie prend en compte les interactions entre les monomères et les contre-ions de manière non linéaire et demeure valable pour des densités de greffage  $\rho_a$  importantes. Le volume exclu des contre-ions est par contre négligé car il est largement inférieur à celui des monomères.

L'entropie libre non linéaire des contre-ions peut s'écrire selon cette approche

$$F_{ci} \simeq Nf\rho_a \left[ \ln \left( \frac{Nf\rho_a}{H - \rho_a v_{\text{eff}}} \right) - 1 \right], \quad (2.36)$$

où  $H$  est l'épaisseur de la couche de contre-ions. Lorsque le volume effectif tend vers 0, l'expression (2.30) est retrouvée. Le volume effectif étant donné par la relation  $v_{\text{eff}} = Nb\sigma_{\text{eff}}^2$ , avec  $\sigma_{\text{eff}}$  le diamètre effectif des monomères, la relation peut donc également s'écrire

$$F_{ci} \simeq Nf\rho_a \left[ \ln \left( \frac{Nf\rho_a}{H - \rho_a Nb\sigma_{\text{eff}}^2} \right) - 1 \right]. \quad (2.37)$$

La contribution entropique due à l'élasticité des chaînes de polymères est quant à elle donnée par

$$F_e = \begin{cases} 3\rho_a h^2/(2Nb^2) & (h \ll Nb) \\ -N\rho_a \ln(1 - h/Nb) & (h \approx Nb) \end{cases} \quad (2.38)$$

La minimisation de l'énergie libre ( $F = F_e + F_{ci}$ ), lorsque les chaînes sont peu étendues ( $h \ll Nb$ ) et en considérant  $v_{\text{eff}} = 0$ , permet de retrouver la loi d'échelle proposée par Pincus [5] (équation (2.35)).

Dans le cas de chaînes étendues ( $h \approx Nb$ ) et en considérant que  $v_{\text{eff}} = 0$ , la hauteur des brosses est donnée par

$$h \simeq Nb \frac{f}{1+f}. \quad (2.39)$$

En prenant en compte un volume efficace  $v_{\text{eff}}$  différent de 0, la minimisation de l'énergie libre conduit à la relation proposée par Seidel :

$$h \simeq Nb \frac{f + \sigma_{\text{eff}}^2 \rho_a}{1+f}, \quad (2.40)$$

La valeur de  $h$  est donc maximale lorsque  $\rho_a$  tend vers  $1/\sigma_{\text{eff}}^2$ , dans ce cas, la valeur de  $h$  est égale à  $Nb$ , la longueur maximale entre les extrémités. Cette approche permet de reproduire le comportement des brosses de PELs dans le régime osmotique non linéaire mais le paramètre  $\sigma_{\text{eff}}$  doit pour cela être considéré comme un paramètre d'ajustement. L'épaisseur de la couche de contre-ions  $H$  est quant à elle définie par

$$H \simeq h + \frac{3}{2} \frac{\lambda_{GC}}{1-\eta}. \quad (2.41)$$

où  $\eta = \rho_a \sigma_{\text{eff}}^2 Nb/h$  est le degré de compacité.

Si la densité de greffage  $\rho_a$  ou la fraction de charge  $f$  deviennent plus faible, la longueur de Gouy-Chapman  $\lambda_{GC}$  peut alors devenir plus grande que  $h$ . Dans ce cas, la minimisation de  $F = F_{el} + F_e$  conduit aux pressions partielles suivantes

$$\pi_{el} \simeq \lambda_B (Nf\rho_a)^2 \quad (2.42)$$

et  $\pi_e$  (équation (2.26)). Le régime atteint est appelé régime de Pincus [5] et l'épaisseur de la brosse devient

$$h \simeq N^3 (bf)^2 \lambda_B \rho_a. \quad (2.43)$$

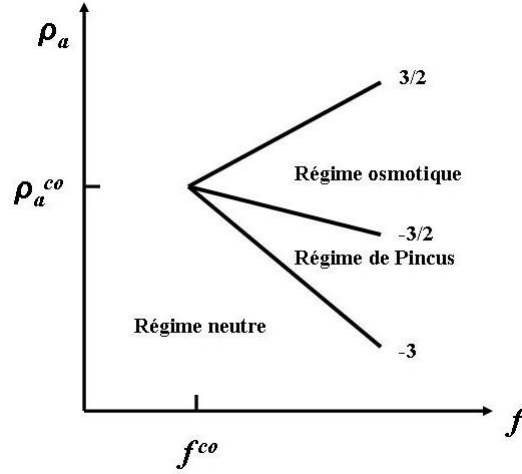


FIGURE 2.5 – Diagramme de phase des différents régimes d’une brosse de polyélectrolytes en fonction de la densité de greffage  $\rho_a$  et de la fraction de charge  $f$ . Les deux axes ont une échelle logarithmique et les exposants des lois de puissances sont précisés pour chaque régime.

Cette expression est alors dépendante de la densité de greffage  $\rho_a$  mais les domaines où ce régime existe sont assez restreints et leurs études expérimentales demeurent extrêmement difficiles.

Pour conclure, le comportement d’une brosse de polyélectrolytes peut également être identique à celui d’une brosse neutre pour certaines conditions de densité de greffage  $\rho_a$  ou de fraction de charge  $f$ . Les régimes de Pincus, osmotique et neutre coexistent pour une fraction de charge caractéristique

$$f^{co} \sim \left( \frac{v_2}{N^2 b^2 \lambda_B} \right), \quad (2.44)$$

et une densité de greffage

$$\rho_a^{co} \sim \frac{1}{N(v_2 \lambda_B)^{1/2}}. \quad (2.45)$$

La comparaison des hauteurs de brosses  $h$  permet d’établir le diagramme de phases présenté en figure 2.5.

### 2.3.2 Présence d'un sel

Le comportement des brosses de polyélectrolytes peut varier très fortement en présence de sel dans la solution (figure 2.3 c) . La concentration en sel est un paramètre important dans la structure et les propriétés des brosses de PELs. De nombreux travaux expérimentaux [12, 78, 79, 80] et théoriques [81, 82, 83, 84] ont porté sur l'étude de la hauteur de brosses de PELs en fonction de la concentration en sel. Ainsi, un certain nombre de modèles ont été proposés pour prévoir ce comportement.

Il est important de noter que lorsque la concentration en sel ajouté  $c_s$  est relativement faible ( $c_s \ll c_{si}''$ , la concentration en sel dans la brosse) le comportement des brosses de polyélectrolytes n'est pas modifié et respecte le régime osmotique linéaire. L'épaisseur de la brosse est alors indépendante de la concentration en sel.

Considérons le cas où tous les contre-ions restent confinés dans la brosse de PELs forts en présence d'un sel monovalent de concentration  $c_s$ . La longueur d'écran ou longueur de Debye  $\lambda_D$  pour un tel système est

$$\lambda_D = \kappa_s^{-1} = (8\pi\lambda_B c_s)^{-1/2}. \quad (2.46)$$

Lorsque la concentration en sel  $c_s$  augmente, la pression osmotique des contre-ions  $\pi_{ci}$  diminue suivant la relation

$$\pi_{ci} \simeq \pi_{os} \frac{\kappa_0^2}{\kappa_0^2 + \kappa_s^2} = c_m f \frac{\kappa_0^2}{\kappa_0^2 + \kappa_s^2}, \quad (2.47)$$

avec  $c_m = N\rho_a/h$ , la concentration en monomères et  $\kappa_0^{-1} = (4\pi\lambda_B f c_m)^{-1/2}$  la longueur d'écran pour les contre-ions. Lorsque  $\kappa_s \gg \kappa_0$ , la pression osmotique devient

$$\pi_{ci} \simeq \frac{c_m^2 f^2}{c_s} \simeq v_{\text{eff}} c_m^2, \quad (2.48)$$

avec  $v_{\text{eff}} = f^2/c_s$ , le volume exclu effectif. La minimisation de l'énergie libre conduit à la loi d'échelle suivante

$$h \simeq Nb \left( \frac{\rho_a f^2}{b c_s} \right)^{1/3}, \quad (2.49)$$

qui traduit une diminution assez faible de l'épaisseur  $h$  de la brosse lorsque la concentration en sel  $c_s$  augmente. Cette approche est la plus utilisée pour caractériser ce type de système [81, 83] mais il existe d'autres modèles qui prévoient une évolution de la hauteur suivant  $h \sim c_s^{-2/3}$  [84].

Lorsque la concentration en sel est très importante, les co-ions ont la possibilité de pénétrer dans la brosse de PELs, ce qui augmente l'écrantage électrostatique au sein de la brosse. L'écrantage et l'élongation de la chaîne de PELs sont donc contrôlés en partie par la concentration en sel ajouté  $c_s$ . Cet effet intervient uniquement lorsque la concentration en sel dans la solution est supérieure à la concentration des contre-ions dans la brosse de PELs. Ce régime très particulier, appelé régime de brosses *salées*, a été largement étudié expérimentalement [80] mais demeure difficilement modélisable en simulation [23].

Enfin, dans le cas de brosses de PELs fortement greffées et chargées, les lois d'échelle que nous venons de discuter ne se vérifient pas [19]. En effet, les approximations faites lors de l'établissement de ces lois d'échelle ne permettent pas de prendre en compte les nombreuses interactions électrostatiques présentes dans ces systèmes. Ainsi, un régime dit effondré (*collapsed* en anglais) a été défini pour caractériser ce comportement [20].

### 2.3.3 Equilibre de Donnan

Lors de l'étude d'une brosse de polyélectrolytes en présence de sel, il est très intéressant de connaître les concentrations en sel dans la brosse de PELs et dans la solution. Pour appréhender correctement ces concentrations, il faut assimiler le système à deux solutions séparées par une membrane semi-perméable, perméable aux ions de petites tailles de l'électrolyte et imperméable aux contre-ions. Comme l'a démontré Donnan [86], le potentiel électrostatique est alors différent de chaque côté de la membrane et entraîne une distribution non égale des ions de petite taille.

Le système est donc divisé en deux compartiments, la limite est fixée par l'épaisseur  $h$  de la brosse de polyélectrolytes comme l'illustre la figure 2.6. Les grandeurs utilisées pour caractériser la partie du système contenant le polymère seront désignées par une double apostrophe, l'autre partie du système sera désignée par une



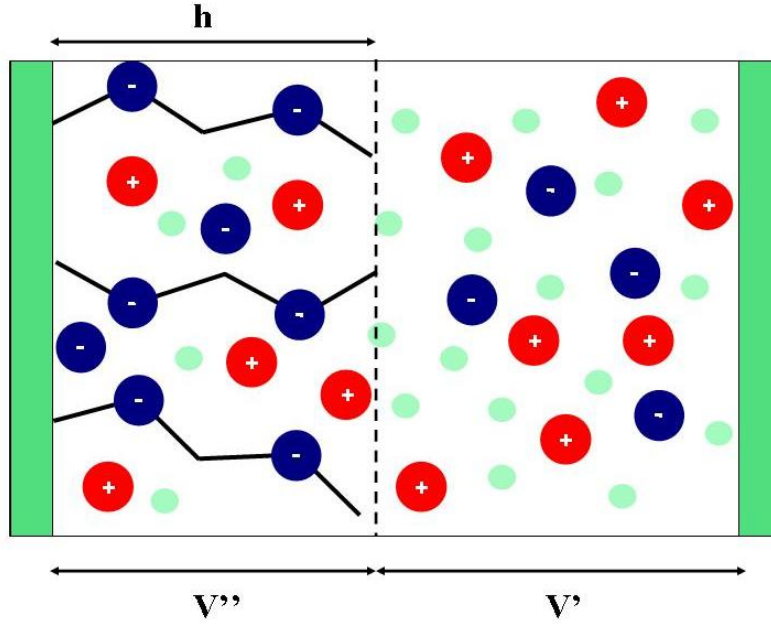


FIGURE 2.6 – Représentation schématique des deux compartiments considérés lors du calcul de l'équilibre de Donnan. À gauche, le volume  $V''$  comportant le polyélectrolyte ; à droite, le volume  $V'$  contenant la solution. Les ions positifs du sel sont généralement assimilés aux contre-ions du polyélectrolyte.

apostrophe. Ainsi la concentration effective en sel dans la solution est notée  $c'_{si}$  et  $c''_{si}$  sera utilisé pour la concentration en sel dans la brosse de PELs. La concentration en sel dans la brosse de PELs est calculée à partir de

$$c''_{si} = \frac{n''_- + n''_+}{L_x L_y h}, \quad (2.50)$$

avec  $n''_-$  et  $n''_+$ , le nombre d'ions négatifs et positifs dans le compartiment. De même, la concentration effective en sel dans la solution est

$$c'_{si} = \frac{n'_- + n'_+}{L_x L_y (D - h)}, \quad (2.51)$$

avec  $n'_-$  et  $n'_+$ , le nombre d'ions négatifs et positifs dans ce compartiment et  $D$ , la distance entre les deux surfaces greffées.

La concentration en sel théorique dans la solution est quant à elle notée  $c'_s$ , elle est obtenue à partir de la relation

$$c'_s = \frac{N_s}{L_x L_y (D - h)}, \quad (2.52)$$

avec  $N_s$  le nombre de molécules de sel. Ces systèmes étant caractérisés par une longueur de Gouy-Chapman assez faibles ( $\lambda_{GC} \ll h$ ), il est possible de fixer  $c'_{si} = 2c'_s$ . En effet, malgré le transfert des contre-ions et des ions positifs dans la brosse de PELs, la condition d'électroneutralité rend une telle approximation raisonnable.

Il est important de noter que  $c'_s$  est différent de  $c_s$ , la concentration en sel ajouté, nous rappelons que la relation utilisée pour obtenir cette concentration est

$$c_s = \frac{N_s}{L_x L_y D}. \quad (2.53)$$

La concentration effective en sel dans la solution  $c'_s$  sera donc plus importante que la concentration en sel ajouté  $c_s$ .

Nous considérerons le cas d'un électrolyte monovalent et les contre-ions seront assimilés aux ions positifs du sel. L'équilibre thermodynamique du système est assuré par l'égalité du potentiel chimique entre les deux compartiments

$$\mu' = \mu'' \quad (2.54)$$

Pour un électrolyte monovalent, nous pouvons exprimer cette relation en fonction des activités des espèces ioniques

$$\mu' = \mu^0 + RT \ln a', \quad (2.55)$$

et

$$\mu'' = \mu^0 + RT \ln a'', \quad (2.56)$$

avec  $\mu^0$  le potentiel chimique à l'état de référence. L'équation (2.54) peut alors s'exprimer

$$a' = a''. \quad (2.57)$$

Sachant que l'activité d'un électrolyte est le produit des activités de ses constituants, l'équation peut s'écrire

$$a'_+ a'_- = a''_+ a''_- . \quad (2.58)$$

Si on remplace les activités par le produit des concentrations en ions  $c_{\pm}$  et des coefficients d'activité des ions  $\gamma_{\pm}$  suivant la relation  $a_{\pm} = c_{\pm} \times \gamma_{\pm}$ . Les coefficients d'activité étant supposés identiques dans les deux compartiments, l'égalité devient

$$\frac{n'_+ n'_-}{(D-h)^2} = \frac{n''_+ n''_-}{h^2} . \quad (2.59)$$

La condition d'électroneutralité nous permet également d'écrire

$$\frac{n'_+}{(D-h)} = \frac{n'_-}{(D-h)} \equiv \frac{c'_s}{\rho_a} , \quad (2.60)$$

et

$$n''_+ - n''_- = fN . \quad (2.61)$$

La combinaison des équations (2.59) et (2.61) permet d'établir les relations

$$n''_+{}^2 - f n''_+ = \left( c'_s \frac{h}{\rho_a} \right)^2 , \quad (2.62)$$

et

$$n''_-{}^2 - f n''_- = \left( c'_s \frac{h}{\rho_a} \right)^2 . \quad (2.63)$$

Le rapport entre les concentrations des ions dans les deux compartiments est alors donné par la relation

$$\frac{c'_{si}}{c''_{si}} = \left[ 1 + \left( \frac{fN\rho_a}{2hc'_s} \right)^2 \right]^{-1/2} , \quad (2.64)$$

qui est l'équilibre classique de Donnan pour un système de brosses de polyélectrolytes. D'après cette relation, les concentrations en sel dans les deux compartiments tendent vers l'équilibre  $c'_{si} = c''_{si}$  lorsque la concentration en sel  $c_s$  augmente. Cependant, cette prédiction est difficilement applicable à un système de brosses de polyélectrolytes [23].

L'équilibre de Donnan est donné pour un système de charges ponctuelles. Une telle approximation est correcte pour une solution d'électrolytes diluée mais n'est pas tout à fait exacte pour un système dense tel qu'une brosse de PELs. Nous avons vu précédemment que le volume exclu effectif du polymère  $v_{\text{eff}}$  peut être pris en compte lors de l'établissement de lois d'échelle (équation (2.48)). Cette approche peut également être appliquée pour étendre l'équilibre de Donnan aux systèmes denses [23]. Ainsi les interactions entre les monomères et les ions libres peuvent être prises en compte de façon non linéaire. La concentration effective en ions libres dans le compartiment du polymère est donc donnée par

$$c''_{si} = \frac{n''_i}{V'' - v_{\text{eff}}}, \quad (2.65)$$

avec  $V'' = h/\rho_a$ . Le volume exclu effectif est quant à lui donné par  $v_{\text{eff}} = Nb\sigma_{\text{eff}}^2$ .

La concentration effective en ions dans ce compartiment est alors

$$c''_{si} = \frac{n''_i}{V''(1 - \eta)}, \quad (2.66)$$

avec  $\eta = v_{\text{eff}}/V'' = \rho_a \sigma_{\text{eff}}^2 Nb/h$ , le degré de compacité de la brosse de PELs.

L'équation (2.59) qui permet d'obtenir l'équilibre de Donnan est donnée par la relation

$$\frac{n'_+ n'_-}{(D - h)^2} = \frac{n''_+ n''_-}{h^2 (1 - \eta)^2}, \quad (2.67)$$

et la condition d'électroneutralité permet d'exprimer les équations (2.62) et (2.63) suivant

$$n''_+{}^2 - f n''_+ = \left( c'_s \frac{h(1 - \eta)}{\rho_a} \right)^2, \quad (2.68)$$

et

$$n''_-{}^2 - f n''_- = \left( c'_s \frac{h(1 - \eta)}{\rho_a} \right)^2. \quad (2.69)$$

Le rapport des concentrations en ions dans les deux compartiments devient alors

$$\frac{c'_{si}}{c''_{si}} = \frac{1}{1-\eta} \left[ 1 + \frac{1}{(1-\eta)^2} \left( \frac{fN\rho_a}{2hc'_s} \right)^2 \right]^{-1/2}. \quad (2.70)$$

Ainsi, le rapport des concentrations admet une valeur asymptotique

$$\frac{c'_{si}}{c''_{si}} = \frac{1}{1-\eta}, \quad (2.71)$$

qui prend en compte explicitement la densité de greffage et l'élasticité de la chaîne de PELs.

### 2.3.4 Interaction entre deux brosses

Deux brosses de polyélectrolytes sous compression et sous cisaillement (figure 2.3 d) font l'objet de nombreuses études depuis quelques années en raison de leurs grandes propriétés lubrifiantes [38, 87] et leur capacité à stabiliser des particules colloïdales. Ces aptitudes s'expliquent par le gonflement des brosses de polyélectrolytes causé par la présence d'interactions électrostatiques et par la structuration du solvant autour des chaînes de PELs. En effet, Raviv *et al.* [38] ont prouvé que la présence de contre-ions et de chaînes de PELs hydratés réduisent l'interpénétration entre les chaînes et donc le coefficient de friction.

Pour mieux appréhender ce comportement, l'interpénétration des chaînes entre les deux brosses en interaction a été étudiée expérimentalement [38] et par simulation [26, 27, 41]. Hehmeyer et Stevens [26] ont démontré grâce à la simulation moléculaire que les brosses de polyélectrolytes ont tendance à se rétracter afin de réduire l'interpénétration entre les chaînes.

Le coefficient d'interpénétration entre deux brosses de polyélectrolytes peut être calculé à partir de la définition proposée par Murat et Grest [88] :

$$I = \int_0^{L_z/2} \rho(z) dz / \int_{-L_z/2}^{L_z/2} \rho(z) dz, \quad (2.72)$$

où  $\rho(z)$  représente la densité des monomères suivant la direction normale aux surfaces greffées et  $L_z$  la hauteur du système.

Murat et Grest [88] ont montré que l'interpénétration de brosses neutres évoluait suivant la distance de séparation entre les deux surfaces greffées  $D$  en respectant la relation

$$I(D) \simeq \left( \frac{Nb^2}{h_0^2} \right)^{2/3} \left( \frac{D}{2h_0} \right)^{-4/3} \left( 1 - \left( \frac{D}{2h_0} \right)^3 \right), \quad (2.73)$$

où  $h_0$  est la hauteur de la brosse de polymères à l'équilibre, c'est-à-dire lorsque l'interpénétration entre les deux brosses est nulle. Kumar et Seidel [25] ont obtenu une relation légèrement différente lors de leurs simulations moléculaires de brosses de polyélectrolytes en interaction

$$I(D) \simeq \left( \frac{Nb^2}{h_0^2} \right)^{5/3} \left( \frac{D}{2h_0} \right)^{-4/3} \left( 1 - \left( \frac{D}{2h_0} \right)^3 \right). \quad (2.74)$$

Il est intéressant de noter que ces relations ne tiennent pas compte explicitement de la fraction de charge  $f$  et de la densité de greffage  $\rho_a$ .

Les brosses de polyélectrolytes en interaction sont soumises à des forces répulsives plus importantes et à plus longues distances que les brosses neutres. L'énergie d'interaction pour des distances de séparation faibles est gouvernée par la pression osmotique des contre-ions confinés dans la brosse. Lorsque la distance entre les surfaces  $D$  augmente et que les brosses ne sont plus en interaction directe ( $D > 2h_0$  avec  $h_0$  l'épaisseur de la brosse à l'équilibre), la présence de contre-ions entre les deux brosses peut causer des interactions à longues distances [34]. Dans le cas où les contre-ions sont confinés dans la brosse, les interactions entre les deux brosses sont de courtes distances et purement stériques. Lorsque la distance entre les surfaces devient très grande ( $D \gg 2h_0$ ), les brosses adoptent un comportement similaire à celui d'une monobrosse de PELs [5]. La concentration en sel ajouté  $c_s$  affecte également le comportement des brosses en interaction, mais uniquement lorsque cette concentration dépasse une concentration de  $0,1 \text{ molL}^{-1}$  [5]. Néanmoins peu d'études sont disponibles sur l'effet de la concentration en sel sur des brosses de polyélectrolytes forts.

Pincus [5] a proposé une loi d'échelle pour deux brosses soumises à compression. Cette loi est basée sur la pression osmotique des contre-ions dans la brosse de PELs assimilés à un gaz parfait. La pression s'exprime alors suivant

$$\pi_0 \simeq fN\rho_a/D, \quad (2.75)$$

où  $D$  est la distance de séparation entre les deux surfaces greffées.

De récents travaux [80] faisant appel à un dispositif expérimental à force de surface ont permis de déterminer des profils force-distance en accord avec l'approche de Pincus [5]. Des différences existent néanmoins à forte compression et fortes concentrations en sel.

Lorsque la distance de séparation entre les murs devient plus importante ( $D \gg 2h_0$ ), le système est assimilé à une double surface chargée et la pression est alors donnée par la relation [5]

$$\pi_0 \simeq \frac{1}{2\pi\lambda_B D^2}. \quad (2.76)$$

Cependant cette relation n'a jamais été vérifiée expérimentalement [80, 89] car il n'a jamais été observé de double couche chargée dans un système de bibrosses de polyélectrolytes. Ce phénomène s'explique en raison de la faible longueur de Gouy-Chapman  $\lambda_{GC}$  (relation (2.32)) des systèmes. En effet, la forte condensation des contre-ions sur les chaînes de polyélectrolytes permet un très bon écrantage des interactions électrostatiques. Ainsi, les brosses peuvent être considérées comme localement neutres.

---

## DYNAMIQUE DES PARTICULES DISSIPATIVES

---

### 3.1 Introduction

LE développement des outils informatiques durant les trois dernières décennies a permis l'essor du calcul intensif à des fins scientifiques. La simulation numérique de systèmes chimiques est devenue, en quelques années, un outil très important qui se place à la fois en amont (moyen de prédiction et de prospection) et en aval (moyen de rationalisation) de l'expérience.

Chaque méthode de simulation numérique est basée sur un modèle permettant de décrire le système réel avec plus ou moins de précision. En fonction du degré de précision de la description, la méthode donne accès à une fenêtre temporelle et spatiale limitée. La mécanique quantique (MQ) permet, par exemple, la description des systèmes à l'échelle électronique, la plus précise possible pour un chimiste. Cette méthode donne accès à de nombreuses informations : chemin réactionnel, analyse conformationnelle, évaluation d'énergie d'activation... Ce type de modélisation est néanmoins très coûteux en temps de calcul et les systèmes simulés se limitent à quelques centaines d'atomes. Les méthodes de simulation moléculaire [90, 91] sont quant à elles axées sur une description des systèmes chimiques avec une granularité de l'ordre de l'atome et ne se soucient pas de leur structure électronique. Les atomes sont alors représentés par un point matériel pondéré d'une masse et repéré dans l'espace par sa position et sa vitesse. Ces méthodes permettent à l'aide de contributions intramoléculaires (liaisons, angles de valence et de torsion) et intermoléculaires de représenter une molécule et d'explorer l'espace des configurations à l'aide des techniques de Monte Carlo (MC) ou de Dynamique Moléculaire (MD). Ces méthodes



sont néanmoins limitées à la simulation de systèmes de quelques nanomètres sur des durées de quelques nanosecondes. Cette restriction a motivé le développement de méthodes se situant à un degré de description supérieur, l'échelle mésoscopique.

Ces méthodes permettent, en s'affranchissant d'une description précise des systèmes chimiques, de réaliser un gain d'une part sur la taille du système simulé, et d'autre part sur les temps accessibles. Ces méthodes, dites *gros grains*, ne traitent pas les processus physiques à l'échelle atomique et représentent une alternative intéressante pour l'étude de systèmes macromoléculaires par simulation numérique. En effet, la complexité des systèmes macromoléculaires pour lesquels l'échelle de temps peut varier de la picoseconde (vibration de liaison chimique) à la microseconde voire la minute (processus de séparation de phase) et l'échelle spatiale de la valeur d'une liaison chimique ( $\text{\AA}$ ) au diamètre de la pelote statistique ( $100 \text{ \AA}$ ) rend inaccessible les simulations numériques au niveau moléculaire.

La dynamique des particules dissipatives (DPD) permet ainsi de simuler des systèmes beaucoup plus importants que les méthodes moléculaires, de l'ordre du micromètre, pendant plusieurs microsecondes. Cette technique permet de simuler de manière efficace le comportement hydrodynamique de systèmes fluides et a été appliquée avec succès à la simulation de polymères en solution [92]. La dynamique des particules dissipatives est une combinaison des techniques de dynamique moléculaire (MD) et de dynamique stochastique (ou dynamique brownienne (BD)) qui intègre les équations de Langevin. En dynamique brownienne, les molécules de solvant ne sont pas incluses explicitement mais traitées par une force de friction qui amortit le mouvement, ce qui permet de prendre en compte l'effet de la viscosité du solvant et une autre force dite stochastique correspondant aux impulsions communiquées à la particule par l'agitation thermique. La DPD permet de traiter explicitement le solvant et les forces qu'elle utilise sont différentes de celles employées en dynamique moléculaire. La méthode fait également intervenir des forces dissipative et aléatoire, et permet de garder constant le nombre de particules et la quantité de mouvement. Le comportement macroscopique d'un fluide DPD n'est plus seulement diffusif, comme dans le cas de la dynamique brownienne, mais également hydrodynamique.

Notre travail s'est donc porté sur l'utilisation de cette technique pour modéliser un système de brosses de polyelectrolytes. Les différentes échelles offertes par la simulation numérique sont représentées sur la figure 3.1.

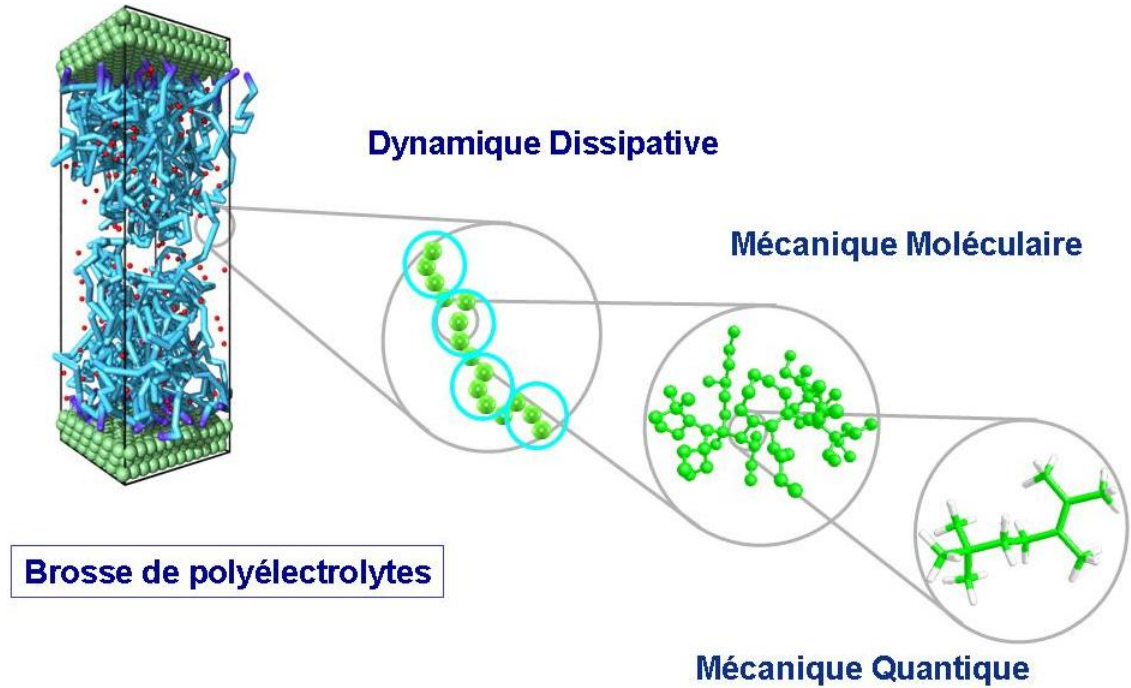


FIGURE 3.1 – Les différentes échelles de modélisation en simulation numérique. La dynamique des particules dissipatives a été utilisée pour décrire un système de brosses de polyélectrolytes.

La dynamique des particules dissipatives (DPD) est une méthode de simulation mésoscopique introduite par Hooeagerbrugge and Koelman [93, 94] et largement discutée dans les travaux de Groot [42, 92, 95, 96, 97, 98]. La dynamique des particules dissipatives a été utilisée avec succès pour étudier de nombreux phénomènes dont l'adsorption de polymères [99], l'agrégation de tensio-actifs [42, 92, 100], ou encore la structuration de membranes biologiques [98, 101], de nanoparticules [102, 103] et de phases lamellaires [96, 97]. Les systèmes de brosses de polymères neutres ont également été largement étudiés à l'aide de cette méthode [28, 29, 30, 31, 32, 41] afin de mettre en évidence les propriétés thermodynamiques et rhéologiques de ces systèmes.

Dans le formalisme de la dynamique dissipative, le fluide est constitué de  $N$  particules discrètes se déplaçant dans un domaine continu de volume  $V$ . La particule

ne représente plus un atome ou même une molécule mais une région du fluide comprenant un groupement de molécules ou d'atomes. Ce groupement est décrit par la position et la quantité de mouvement. En conséquence, le potentiel d'interaction utilisé est moins répulsif que celui utilisé dans les méthodes moléculaires et permet aux particules de se chevaucher. En effet, le potentiel ne diverge pas lorsque la distance entre deux particules tend vers 0 à la différence des modèles moléculaires. Ce recouvrement pose problème lors de la simulation de systèmes chargés et peut mener à la formation de paires d'ions artificielles [42, 43].

Dans ce chapitre, la méthode de simulation est brièvement décrite avant de développer les deux voies permettant de calculer les interactions électrostatiques en DPD. Nous décrirons également les moyens mis en oeuvre afin de modéliser le système avant de détailler les méthodes permettant de vérifier l'équilibre thermodynamique des systèmes simulés.

## 3.2 Modèle

En DPD, les molécules sont réunies dans des particules molles qui interagissent suivant la force  $\mathbf{f}_i$  définie comme la somme de trois forces de paires

$$\mathbf{f}_i = \sum_{j \neq i} (\mathbf{f}_{ij}^C + \mathbf{f}_{ij}^R + \mathbf{f}_{ij}^D) \quad (3.1)$$

où  $\mathbf{f}_{ij}^C$ ,  $\mathbf{f}_{ij}^R$  et  $\mathbf{f}_{ij}^D$  sont respectivement les forces conservative, stochastique et dissipative. La force conservative  $\mathbf{f}_{ij}^C$  dérive de l'énergie potentielle et cette force d'interaction molle s'exprime par

$$\mathbf{f}_{ij}^C = \begin{cases} a_{ij} \omega^C(r_{ij}) \hat{\mathbf{r}}_{ij} & (r_{ij} < r_c) \\ 0 & (r_{ij} \geq r_c) \end{cases} \quad (3.2)$$

où  $a_{ij}$  est le paramètre de répulsion entre les particules  $i$  et  $j$ ,  $r_{ij}$  la distance entre les particules et  $\hat{\mathbf{r}}_{ij}$  le vecteur unitaire. La fonction  $\omega_C(r_{ij})$  est égale à  $1 - r_{ij}/r_c$  lorsque  $r_{ij} \leq r_c$  et est nulle lorsque  $r_{ij} \geq r_c$ . Les forces stochastique et dissipative sont données par

$$\mathbf{f}_{ij}^D = -\gamma \omega^D(\hat{\mathbf{r}}_{ij} \times \mathbf{v}_{ij}) \hat{\mathbf{r}}_{ij} \quad (3.3)$$

$$\mathbf{f}_{ij}^R = \sigma \omega^R \theta_{ij} \frac{1}{\sqrt{\delta t}} \hat{\mathbf{r}}_{ij} \quad (3.4)$$

où  $\delta t$  est le pas d'intégration,  $\mathbf{v}_{ij} = \mathbf{v}_i - \mathbf{v}_j$  la vitesse relative,  $\theta_{ij}$  est un nombre aléatoire de distribution gaussienne, de moyenne 0 et de variance 1.  $\gamma$  et  $\sigma$  sont respectivement la friction locale de la force dissipative et l'amplitude de la force stochastique. Les fonctions  $\omega^D(r_{ij})$  et  $\omega^R(r_{ij})$  sont sans dimension. Español et Warren [104] ont montré que le système échantillonne l'ensemble canonique et qu'il obéit au théorème de fluctuation-dissipation si les conditions suivantes sont satisfaites :

$$\gamma = \frac{\sigma^2}{2k_B T} \quad \text{et} \quad \omega^D(r_{ij}) = (\omega^R(r_{ij}))^2 \quad (3.5)$$

où  $k_B$  est la constante de Boltzmann et  $T$  la température. Les fonctions  $\omega^D(r_{ij})$  et  $\omega^R(r_{ij})$  ont une expression identique à celle de  $\omega^C(r_{ij})$  [92]. La masse d'une particule et le rayon de coupure sont choisis comme unité de masse et de longueur tels que  $m^* = m/m = 1$  et  $r^* = r/r_c = 1$ . La température réduite est exprimée en unité d'énergie,  $\varepsilon$ , telle que  $T^* = k_B T / \varepsilon = 1, 0$ . En conséquence, l'unité de temps est donnée par  $\tau^* = \tau(\varepsilon/mr_c^2)^{1/2}$  et le paramètre d'interaction est  $a^* = a(r_c/\varepsilon)$ . Toutes les autres unités peuvent être déduites de ces définitions. Toutes les grandeurs données par la suite seront exprimées en unités réduites et nous n'utiliserons pas la notation  $*$  par souci de simplicité.

Les équations du mouvements sont intégrées à l'aide d'une version modifiée de l'algorithme velocity-Verlet [90] :

$$\begin{aligned} r_i(t + \delta t) &= r_i(t) + \delta t v_i(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 \mathbf{f}_i(t), \\ \tilde{v}_i(t + \delta t) &= \tilde{v}_i(t) + \lambda \delta t \mathbf{f}_i(t), \\ \mathbf{f}_i(t + \delta t) &= \mathbf{f}_i(r_i(t + \delta t), \tilde{v}_i(t + \lambda \delta t)), \\ v_i(t + \delta t) &= v_i(t) + \frac{1}{2} \delta t (\mathbf{f}_i(t) + \mathbf{f}_i(t + \delta t)). \end{aligned} \quad (3.6)$$

La force est mise à jour à chaque pas mais dépend des vitesses. Ainsi les vitesses au pas suivant doivent être estimées à l'aide d'un algorithme prédictif. L'algorithme velocity-Verlet utilise  $\lambda = 0, 5$  mais l'utilisation de  $\lambda = 0, 65$  permet un contrôle plus précis de la température [105]. Le pas de temps  $\delta t$  utilisé varie de  $0,02 \tau$  à  $0,06 \tau$

suivant le système considéré, avec  $\tau = 160$  ps [42].

Afin de simuler une chaîne de polymère dans un solvant, une force de rappel est utilisée entre les particules modélisant le polymère :

$$\mathbf{f}_{ij}^S = -k_s (\mathbf{r}_{ij} - r_0) \hat{\mathbf{r}}_{ij} \quad (3.7)$$

où  $r_0$  est la distance d'équilibre entre deux particules de polymères et  $k_s$  la constante de rappel. D'après les travaux de Groot [42, 92], les valeurs de  $r_0$  et de  $k_s$  ont été fixées respectivement à 0 et 4. Cette force de paires est alors ajoutée à la somme des forces de l'équation (3.1).

### 3.3 Interactions électrostatiques

#### 3.3.1 Résolution du champ électrostatique avec une grille (PPPM)

Le calcul des interactions électrostatiques en dynamique des particules dissipatives a été proposé assez récemment par Groot [42]. La méthode mise au point consiste à résoudre localement le champ électrostatique à l'aide d'une grille. Pour éviter la formation de paires d'ions en raison de l'utilisation d'un potentiel d'interaction mou, les particules chargées ne sont pas traitées comme des charges ponctuelles. A cet effet, la charge d'une particule est distribuée sur les noeuds de la grille. Le champ électrostatique est ensuite résolu grâce à une méthode de relaxation itérative [106].

Cette méthode a été utilisée avec succès par son auteur pour reproduire le comportement d'un polyélectrolyte en interaction avec un tensioactif [42]. La méthode a également été mise en oeuvre par Sirchabesan et Giasson [41] pour étudier le comportement de brosses de polymères sous compression et cisaillement.

#### Le champ électrostatique

Cette méthode part du principe que toutes les charges interagissent avec un champ local  $\Phi(r)$  qui se propage d'une charge à l'autre. Le champ électrostatique sans dimension utilisé est

$$\Psi = \beta e^2 \rho. \quad (3.8)$$

L'équation de Poisson pour ce champ est

$$\nabla \cdot (\varepsilon \nabla \Psi) = -\beta e^2 \rho. \quad (3.9)$$

où  $\varepsilon$  est la permittivité diélectrique donnée par  $\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r \rho(r)$ ,  $\varepsilon_0$  et  $\varepsilon_r$  étant les constantes diélectrique du vide et la permittivité relative de l'eau à température ambiante, et  $\rho(r)$  la polarisabilité locale de l'eau. L'équation (3.9) devient

$$\nabla \cdot (\rho(r) \nabla \Psi) = -\Gamma \rho \quad (3.10)$$

où  $\rho$  est la concentration en ions par unité de volume  $r_c^3$  et  $\nabla$  est le gradient en unités réduites.

L'unité de longueur  $r_c$  peut être facilement reliée au volume d'une particule. Ainsi, si chaque particule DPD représente  $N_m$  molécules d'eau [98], nous trouvons pour une densité  $\rho = 3$  :

$$r_c = 0,44814 N_m^{1/3} \text{ nm} = 0,64633 \text{ nm pour } N_m = 3. \quad (3.11)$$

Cette relation implique que la constante de couplage à température ambiante est

$$\Gamma = \frac{e^2}{kT \varepsilon_0 \varepsilon_r r_c} = 20,00 N_m^{1/3} = 13,87, \quad (3.12)$$

et que la concentration est

$$r_c^{-3} = 11,11 N_m^{-1} \text{ nm}^{-3} = 18,45 N_m^{-1} \text{ mol.L}^{-1} = 6,150 \text{ mol.L}^{-1}. \quad (3.13)$$

Le pas d'intégration est fixé d'après Groot et Rabone [98] afin de reproduire des propriétés de l'eau. Nous obtenons  $\tau = 25,7 N_m^{5/3} \text{ ps} = 160 \text{ ps}$  pour  $a = 25$  et  $\sigma = 3$ .

### Distribution de la charge

En dynamique des particules dissipative, la force conservative  $\mathbf{f}_{ij}^C$  (équation (3.2)) est définie pour  $r = 0$  ce qui autorise le recouvrement des particules. Cependant la force électrostatique diverge à  $r = 0$ . Nous devons en conséquence considérer une

distribution de charge autour la particule pour éviter la formation de paires d'ions artificielles. La distribution considérée est de la forme :

$$\mathbf{f}(r) = \frac{3}{\pi r_e^3} (1 - r/r_e) \text{ pour } r < r_e, \quad (3.14)$$

où  $r_e = 1,6r_c$  est le rayon de distribution de la charge électrostatique et  $\mathbf{f}(r) = 0$  pour  $r > r_e$ .

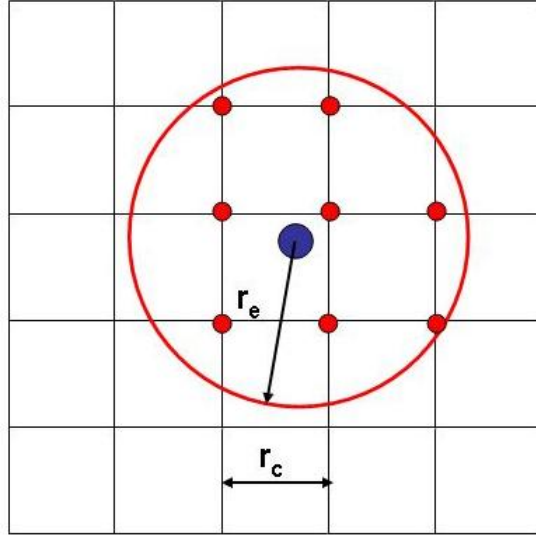


FIGURE 3.2 – Représentation en deux dimensions de la distribution de la charge d'une particule sur les noeuds de la grille (en rouge) situés à une distance inférieure à  $r_e$  du centre de la particule.

La distribution se décompose en deux étapes. Premièrement, une charge proportionnelle à  $\mathbf{f}(r) = 1 - r/r_e$  est assignée à chaque noeud de la grille situé à une distance inférieure à  $r_e$  (figure 3.2). Cette première distribution est ensuite normée afin que la somme des charges partielles soit égale à  $q_i$ . La distribution est ensuite optimisée pour que le centre de la distribution coïncide avec le centre de la particule. La force électrostatique exercée sur un ion  $c$  est ensuite calculée à l'aide de

$$\mathbf{F}^{el}(\mathbf{r}_c) = -q_c \sum_i \mathbf{f}_i(\mathbf{r}_c) \nabla \Psi(\mathbf{r}_i). \quad (3.15)$$

où la somme sur les noeuds  $i$  est limitée aux noeuds situés à une distance inférieure à  $r_e$  par rapport au centre de la particule  $r_c$ .

### Résolution des équations du champ

Le champ électrostatique est résolu sur la grille à l'aide d'une méthode Particule-Particule-Particule-Mesh (PPPM ou P<sup>3</sup>M) développée par Beckers *et al.* [106]. La méthode originale [107] utilise une transformation de Fourier mais pour améliorer les performances, la méthode choisie est proche de la méthode multi-grille mise au point par Sagui et Darden [108].

Pour résoudre les équations du champ électrostatique, nous considérons l'énergie d'une densité de charge  $\rho_e$  dans un champ  $\Psi$  et nous obtenons :

$$U = \int \Psi(r) \rho_e(r) d^3r, \quad (3.16)$$

où la densité de charge locale moyenne est définie par

$$\bar{\rho}_e(r) = \int f(r - r') \rho_e(r') d^3r', \quad (3.17)$$

où  $\rho_e(r) = \sum_i q_i \delta(r - r_i)$  est la densité avant distribution locale et  $i$  parcourt toutes les charges du système. La force totale exercée sur un ion  $i$  dans ce champ est donc :

$$\mathbf{f}_i^{el}(\mathbf{r}) = -q_i \int f(r - r') \nabla \Psi(r') d^3r'. \quad (3.18)$$

Les équations du champ sont résolues en maximisant la fonctionnelle

$$\Omega = \int -\rho(r) \frac{(\nabla \Psi(r))^2}{2\Gamma} + \Psi \rho d^3r. \quad (3.19)$$

Au lieu d'utiliser une transformation de Fourier classique, une méthode de relaxation itérative a été privilégiée. Le champ électrostatique est donc mis à jour suivant l'équation :

$$\frac{d\Psi}{dt} = \zeta \frac{D\Omega}{\delta\Psi} = \zeta \left[ \frac{\delta\Omega}{\delta\Psi} - \nabla \cdot \frac{\delta\Omega}{\delta\nabla\Psi} \right] = \zeta [\Gamma \bar{\rho}_e + \nabla \cdot (\rho \nabla \Psi)]. \quad (3.20)$$

Cette équation est comparable à une celle d'une particule dans un puits de potentiel  $-\Omega$ , où  $\zeta$  peut être assimilé à un coefficient de friction. Mais dans ce cas,



le signe est différent car la solution n'est pas un minimum mais un maximum. Le maximum de l'équation (3.20) est atteint grâce à

$$\Psi^{\text{new}} = \Psi^{\text{old}} + \frac{d\Psi}{dt}. \quad (3.21)$$

La valeur de  $\zeta$  est fixée à  $\zeta = 0,15$  et permet une convergence rapide. Pour vérifier la précision de la résolution, une fonction d'erreur relative est calculée par

$$err = \sqrt{\frac{\sum_{cells} [\Gamma \rho_e + \nabla \cdot (\rho \nabla \Psi)]^2}{\sum_{cells} [\nabla \cdot (\rho \nabla \Psi)]^2}}. \quad (3.22)$$

L'équation (3.22) permet de comparer la moyenne quadratique de la partie droite de l'équation (3.20), qui doit converger vers zéro, à la moyenne quadratique de la divergence du champ. La mise à jour du champ se poursuit jusqu'à obtenir  $err < 0,03$ .

D'après Groot, sept itérations sont suffisantes pour résoudre les équations du champ pour un système de 1600 ions à condition que le précédent champ électrostatique soit utilisé comme point de départ de la résolution. Cependant, lors de la simulation de systèmes de brosses de polymères chargées, plusieurs dizaines, voir centaines d'itérations sont nécessaires pour résoudre les équations. Cependant, le temps total nécessaire pour distribuer les charges, résoudre les équations et calculer les forces électrostatiques demeure assez faible même lors de la simulation d'un système contenant plusieurs milliers de particules chargées.

En théorie, la somme de toutes les forces exercées sur les particules chargées devrait être nulle. Cependant, une force résiduelle de l'ordre de  $10^{-5}$  fois la force électrostatique moyenne exercée sur un ion est présente. Afin de conserver le moment total de la cellule de simulation, la force  $\mathbf{F}_i^{el}$  est corrigée selon :

$$\mathbf{F}_i^{el}(\text{new}) = \mathbf{F}_i^{el}(\text{old}) - \sum_i^N \frac{q_i \mathbf{F}_i^{el}(\text{old})}{N}. \quad (3.23)$$

### 3.3.2 Sommation d'Ewald (EW3DC)

La deuxième voie permettant de calculer les interactions électrostatiques a été développée par González-Melchor *et al.* [43]. Cette méthode combine une distribution de charge sur la particule spécifique à la DPD et la technique la plus couramment

employée en simulation moléculaire, la sommation d'Ewald [109].

Soient  $N$  particules de charge ponctuelle  $q_i$  à une position  $r_i$  dans un volume  $V = L_x L_y L_z$ , le système étant supposé neutre. Les charges interagissent suivant la loi de Coulomb et l'énergie totale du système périodique est donnée par :

$$U(\mathbf{r}^N) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \sum_i \sum_{j>i} \sum_{\mathbf{r}} \frac{q_i q_j}{|\mathbf{r}_i j + \mathbf{n}L|} \quad (3.24)$$

où  $\mathbf{n}=(n_x, n_y, n_z)$  avec  $n_x, n_y, n_z$  des entiers, les termes où  $i = j$  n'étant pas pris en compte lorsque  $\mathbf{n} = 0$ . La somme sur  $\mathbf{n}$  prend en compte les images périodiques de la cellule de simulation. L'équation (3.24) se décompose en un terme réel et un terme réciproque. Les deux contributions deviennent alors deux sommes qui s'écrivent :

$$U(\mathbf{r}^N) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \left( \sum_i \sum_{j>i} q_i q_j \frac{\text{erfc}(\alpha r)}{r} + \frac{2\pi}{V} \sum_{k \neq 0}^{\infty} Q(k) S(k) S(-k) - \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \sum_i^N q_i^2 \right), \quad (3.25)$$

avec

$$Q(k) = \frac{\exp(-k^2/4\alpha^2)}{k^2}, \quad S(k) = \sum_{i=1}^N q_i \exp(ik \cdot r_i), \quad k = \frac{2\pi}{L}(m_x, m_y, m_z), \quad (3.26)$$

où  $k$  est la magnitude du vecteur réciproque  $\mathbf{k}$ ;  $m_x, m_y$ , et  $m_z$  sont des entiers.  $\alpha$  est le paramètre qui contrôle la contribution de l'espace réel et  $\alpha^{-1} = 0,15$ . Les forces issues de l'espace réel sont tronquées pour un rayon de  $r_c^r = 3,0 r_c$ .

Pour chaque particule, la charge est distribuée suivant la distribution :

$$\rho(r) = \frac{q}{\pi\lambda^3} \exp(-2r/\lambda), \quad (3.27)$$

où  $\lambda$  est la *decay length* ou longueur d'écrantage de la charge. Cette équation est semblable à une distribution de Slater généralement utilisée en mécanique quantique. La distribution est normée afin que l'intégration sur l'espace soit égale à  $q$ . Cette distribution est différente de celle utilisée par Groot [42] dans l'équation (3.14) et explique les différences entre les résultats obtenus avec les deux méthodes [43].

Le potentiel d'interaction entre deux distributions de charges distantes de  $r$  est donnée en unités réduites par [110] :

$$\frac{4\pi u(r)}{\Gamma} = \frac{Z_i Z_j}{r} [1 - (1 + \beta r) \exp^{-2\beta r}], \quad (3.28)$$

où  $Z_i$  est la valence de l'ion,  $e$  la charge de l'électron,  $\Gamma = e^2/(k_b T \varepsilon_0 \varepsilon_r r_c)$  et  $\beta = r_c/\lambda$ . La valeur de  $r_c$  s'obtient grâce à  $r_c = (\rho N_m V_m / N_a)^{1/3}$  où  $\rho$  est la densité,  $N_m$  est le nombre de molécules d'eau dans une particule,  $V_m = 18 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  est le volume molaire de l'eau et  $N_a$  est le nombre d'Avogadro. La valeur de  $\beta = \frac{52}{35r_e}$  est choisie pour que l'interaction entre deux distributions de charges soit identique à celle proposée par Groot [42].

L'intensité de la force entre deux distributions s'exprime comme :

$$\frac{4\pi \mathbf{f}_{ij}^e}{\Gamma} = \frac{Z_i Z_j}{r^2} [1 - \exp(-2\beta r) [(1 + 2\beta r)(1 + \beta r)]]. \quad (3.29)$$

La force électrostatique totale entre deux distributions est donc le résultat de la somme d'une composante de paires  $\mathbf{f}_{ij}^{E,R}$ , provenant de l'espace réel, et d'une composante qui n'est pas de paires,  $\mathbf{f}_i^{E,K}$  due à l'espace réciproque. Ces deux contributions sont données par les expressions suivantes :

$$\mathbf{f}_{ij}^{E,R} = \frac{4\pi}{\Gamma} q_i q_j \left[ \frac{2}{\sqrt{\pi}} \exp(-\alpha^2 r_{ij}^2) + \text{erfc}(\alpha r_{ij}) \right] \left[ [1 - \exp(-2\beta r_{ij})] [1 + 2\beta r_{ij}(1 + \beta r_{ij})] \right] \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}^3} \quad (3.30)$$

$$\mathbf{f}_i^{E,K} = -\frac{4\pi}{\Gamma} q_i \left[ \frac{2\pi}{V} \sum_{\mathbf{h} \neq 0} Q(h) \mathbf{h} \times \text{Im}[\exp(-i\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_i) S(\mathbf{h})] \right] \quad (3.31)$$

où  $\text{Im}$  est la partie imaginaire du nombre complexe et  $\text{erfc}$ , la fonction erreur complémentaire.

Comme le système simulé n'est pas périodique suivant la direction  $z$ , nous avons ajouté un espace vide de chaque côté de notre système (illustré par la figure 3.3). Cette méthode, appelée approximation de grande cellule (*supercell approximation*), a été utilisée avec succès sur de nombreux systèmes [111, 112, 113] à trois dimensions en simulation moléculaire. Cette approximation permet d'utiliser la sommation d'Ewald dans un système non périodique suivant une direction ; elle évite ainsi l'utilisation de

méthodes de calcul des interactions électrostatiques en deux dimensions telles que les méthodes HBC [114] ou HK [115]. En effet, ces méthodes spécifiques aux systèmes non périodiques sont très coûteuses en temps de calcul et sont généralement plus complexes à mettre en oeuvre que les méthodes classiques à trois dimensions.

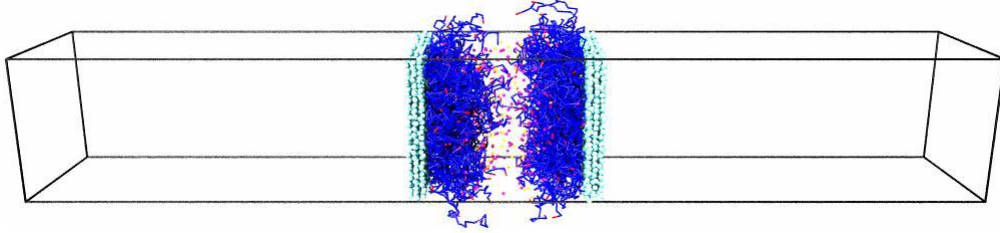


FIGURE 3.3 – Exemple de boîte de simulation étendue suivant la direction  $z$ .

Pour que le système simulé n'entre pas en interaction avec ses images périodiques, le volume de vide ajouté est au minimum le double du volume occupé par le système [111]. Il a été démontré que l'utilisation d'un espace vide plus important ne modifie pas la structure des systèmes simulés et que cette approximation donne des résultats très comparables aux méthodes HBC et HK. Cette méthode présente néanmoins l'inconvénient de créer un moment dipolaire au sein de la boîte de simulation. Afin d'annuler ce moment dipolaire, un terme de correction développé par Yeh et Berkowitz [111] est ajouté à chaque ion. Cette force qui s'applique uniquement suivant la direction  $z$  est donnée par la relation :

$$\mathbf{f}_{i,z} = -\frac{\Gamma}{V} \sum_i q_i \mathbf{r}_i. \quad (3.32)$$

où  $V$  est le volume en unités réduites. La méthode résultant de cette approximation est appelée EW3DC.

La force totale exercée sur un ion  $i$  devient donc

$$\mathbf{f}_i = \mathbf{f}_i^{E,K} + \mathbf{f}_{i,z} + \sum_{j \neq i} \left( \mathbf{f}_{ij}^C + \mathbf{f}_{ij}^R + \mathbf{f}_{ij}^D + \mathbf{f}_{ij}^{E,R} \right). \quad (3.33)$$

La force de paires  $\mathbf{f}_{ij}^{E,R}$  est donc ajoutée à la somme des forces conservatives, stochastiques et dissipatives alors que les forces  $\mathbf{f}_i^{E,K}$  et  $\mathbf{f}_{i,z}$ , qui ne sont pas de paires,

sont ajoutées directement.

## 3.4 Méthodologie de simulation

### 3.4.1 Brosses de polymères

Le système que nous avons utilisé lors de cette étude est constitué de deux murs de particules qui représentent les surfaces sur lesquels sont greffées les chaînes de polymères. Les chaînes peuvent être greffées sur un seul de ces mur, pour simuler une monobrosse, où sur les deux surfaces, pour modéliser une bibrosse de polymères (3.4).

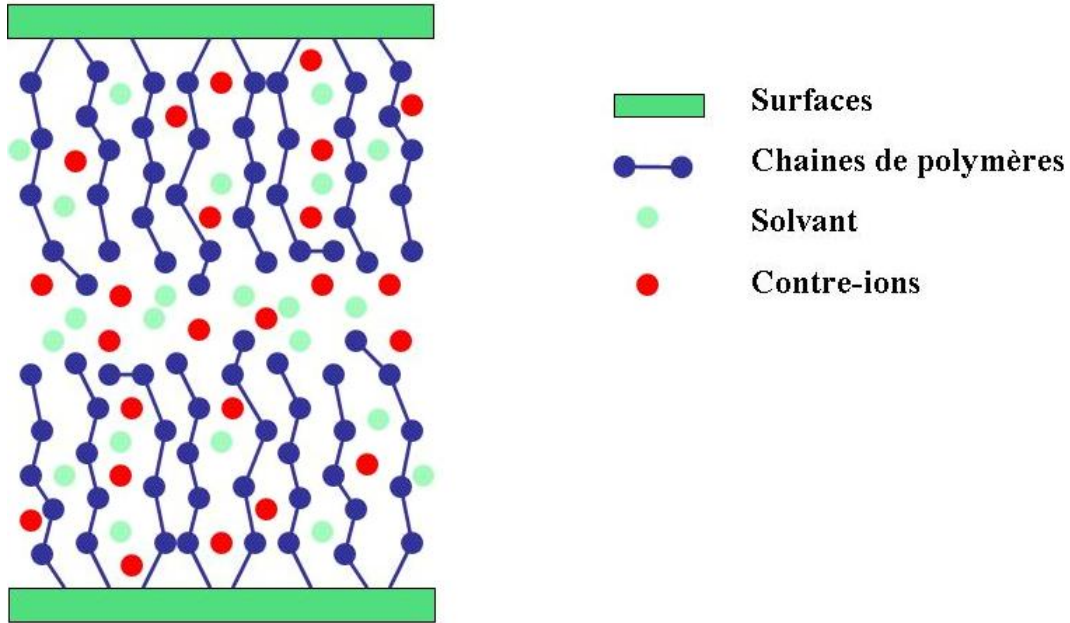


FIGURE 3.4 – Schéma d'un système de brosse de polyélectrolytes avec ses contre-ions.

Les chaînes de polymères sont simulées avec un solvant explicite, mais également en présence de contre-ions si les chaînes de polymères sont chargées et en présence de sel. Les particules de solvant et les contre-ions sont des particules DPD libres dans le système.

### Surface

Les murs qui limitent notre système sont composés de particules reliées à un réseau hexagonal compact. Lors de la simulation les particules sont soumises aux mêmes forces que les autres particules et peuvent donc bouger. Pour garder la structure solide tout en ayant une surface thermalisée, une force de rappel harmonique est utilisée afin de les rattacher à leur position initiale. La force utilisée est donnée par la relation suivante :

$$\mathbf{f}_i^W = k_w(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{eq,i}|)\hat{\mathbf{r}}_{eq,i}, \quad (3.34)$$

où  $k_w$  est la constante de rappel et  $\mathbf{r}_{eq,i}$  la position d'équilibre de la position du mur. La valeur de  $k_w$  a été fixée à  $-150$  afin de prévenir un éloignement trop important des particules par rapport à leurs positions d'équilibre [28].

Les systèmes considérés lors de cette étude sont composés de murs formés par trois couches de particules, chaque couche étant composée de 27 particules suivant l'axe  $x$  et de 12 suivant l'axe  $y$ .

La densité des surfaces est suffisamment importante pour que les particules ne puissent pas s'échapper ; le paramètre de maille du réseau hexagonal  $\alpha = 0,617$  a été déterminé à cet effet.

Afin de prévenir le passage des particules de solvant et de polymères à travers la surface, nous avons utilisé un effet miroir. En effet, dès qu'une particule traverse la première couche du mur, les particules sont réfléchies en inversant le signe de la composante  $z$  du vecteur vitesse.

### Greffage

Les chaînes de polymères sont greffées aléatoirement sur la couche interne du mur de particules. Pour réaliser une distribution aléatoire mais réaliste nous avons implémenté une méthode de greffage qui reproduit la technique *grafting-to* [73] largement utilisée lors de la synthèse de brosses de polymères.

Le système de départ est composé de  $N_p$  chaînes libres confinées entre les deux surfaces et chaque chaîne possède une extrémité qui peut former une liaison avec la

surface. Durant les premiers pas de l'équilibration, les extrémités pouvant se greffer sont soumises à une force leur permettant de s'approcher de la surface. En effet, nous ne cherchons pas à reproduire la cinétique réelle d'une technique *grafting-to* mais juste à créer un greffage aléatoire réaliste. Généralement, une centaine de pas suffisent à greffer la totalité des chaînes des polymères.

Dans la cas de la création d'un système de brosses de polymères en interaction, la moitié des extrémités des chaînes sont attirées vers un des deux murs. Ainsi, les chaînes ont la possibilité de se greffer sur chacune des deux surfaces.

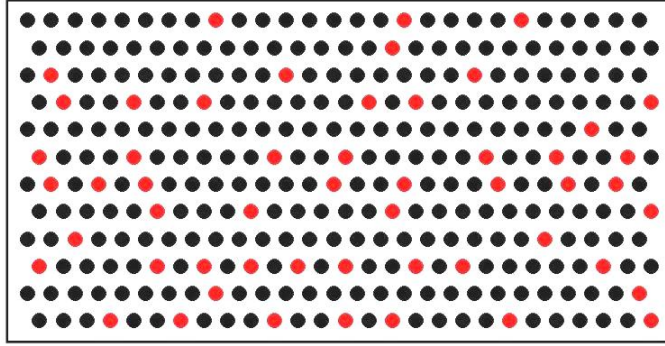


FIGURE 3.5 – Points de greffage (en rouge) des chaînes pour une densité de greffage  $\rho_a = 0,5$ .

Un exemple de distribution des points de greffage est présenté en figure 3.5, pour un système de  $N_p = 54$  chaînes de polymères greffées sur un mur composé de  $27 \times 12$  particules, ce qui correspond à une densité de greffage  $\rho_a = 0,50$ . Nous constatons que les points de greffage peuvent être assez proches les uns des autres mais les tests réalisés en variant les conditions de greffage n'ont pas permis d'identifier de différences notables lors de l'étude structurale des brosses de polymères.

### 3.4.2 Forces de non-croisement

L'utilisation d'un potentiel mou en dynamique des particules dissipatives autorise non seulement le recouvrement des particules, mais également le croisement des liaisons entre les chaînes de polymères. Ce phénomène appelé violation de topologie

a un effet non négligeable sur la structure du système et donc sur les propriétés calculées. Le calcul de la hauteur de la brosse de polymères et du coefficient de friction sont directement affectés par ces violations de topologie [32].

L'étude des systèmes enchevêtrés, tels les brosses de polyélectrolytes, nécessite donc la mise en place de techniques de non-croisement des chaînes permettant d'introduire des contraintes topologiques. Deux modèles ont été développés assez récemment afin de prévenir ce phénomène contraire à la physique du polymère. Le premier, mis au point par Padding [116, 117, 118], considère les liaisons entre les particules comme des élastiques pouvant glisser les uns sur les autres, s'emmêler, mais pas se traverser. Cette méthode, coûteuse en temps de calcul, s'applique mal au potentiel harmonique que nous utilisons pour construire nos liaisons. Le second, développé par Kumar et Larson [119] est plus simple car il considère un potentiel répulsif entre les liaisons. Ce modèle ajoute une force agissant sur les points les plus proches des segments liant les particules entre elles. C'est ce dernier que nous avons choisi d'implémenter, en raison de sa simplicité et de son efficacité.

Soient deux liaisons entre particules  $i$  et  $j$  décrites par les segments  $\mathbf{R}_i$  et  $\mathbf{R}_j$ . La liaison  $i$  relie les particules  $i$  et  $i + 1$ . De même la liaison  $j$  relie les particules  $j$  et  $j + 1$  (figure 3.6). La distance entre les deux segments est le module du vecteur  $\mathbf{d}_{ij}$ .

$$\mathbf{d}_{ij} = \mathbf{P}_i + t_i \mathbf{R}_i - (\mathbf{P}_j + t_j \mathbf{R}_j), \quad (3.35)$$

où  $\mathbf{P}_i = (\mathbf{r}_i + \mathbf{r}_{i+1})/2$  est le vecteur issu de l'origine et reliant le milieu de la liaison  $i$ ,  $\mathbf{R}_i = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i+1}$ .  $t_i$  et  $t_j$  représentent les positions du vecteur  $\mathbf{d}_{ij}$  sur les segments. Le minimum de  $\mathbf{d}_{ij}$  peut alors être calculé en utilisant la relation :

$$\frac{\partial d_{ij}}{\partial t_i} = \frac{\partial d_{ij}}{\partial t_j} = 0, \quad (3.36)$$

où  $d_{ij} = |\mathbf{d}_{ij}|$ , la distance entre les deux liaisons. En résolvant ces équations, nous obtenons les valeurs de  $t_i$  et  $t_j$ ,

$$t_i = \frac{(\mathbf{P}_i - \mathbf{P}_j) \cdot (R_j^2 \mathbf{R}_i - R_{ji} \mathbf{R}_j)}{R_{ji}^2 - R_i^2 R_j^2}, \quad (3.37)$$

$$t_j = \frac{(\mathbf{P}_j - \mathbf{P}_i) \cdot (R_i^2 \mathbf{R}_j - R_{ji} \mathbf{R}_i)}{R_{ji}^2 - R_i^2 R_j^2}, \quad (3.38)$$



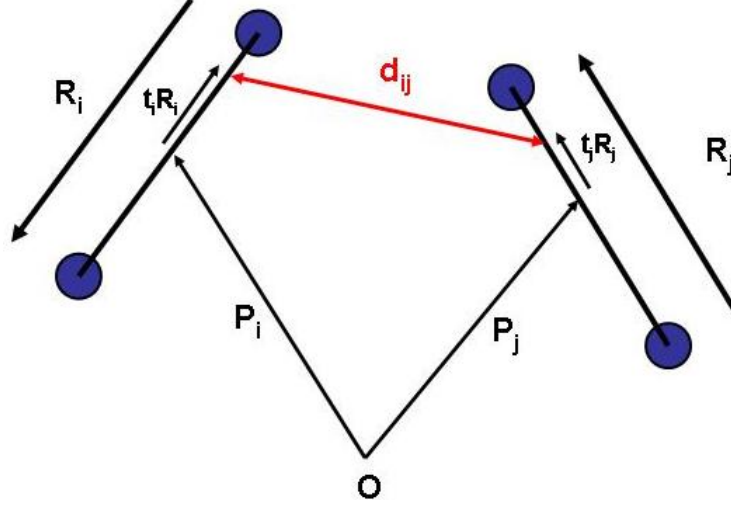


FIGURE 3.6 – Représentation schématique de l'interaction d'enchevêtrement entre deux liaisons. Le vecteur  $\mathbf{d}_{ij}$  représente la distance minimale entre les liaisons  $i$  et  $j$ .

où  $R_i^2 = \mathbf{R}_i \cdot \mathbf{R}_i$  et  $R_{ij}^2 = \mathbf{R}_i \cdot \mathbf{R}_j$ .

Comme nous recherchons la distance minimale entre les segments et non entre les lignes joignant les particules, les valeurs de  $t_i$  et  $t_j$  doivent être comprises entre 0,5 et -0,5.

Quand le minimum de  $d_{ij}$  est connu, la force d'enchevêtrement  $\mathbf{f}_{ij}^{en}$  peut être calculée. Nous avons utilisé l'expression suivante :

$$\mathbf{f}_{ij}^{en} = \begin{cases} a_{ij}^{en} \left(1 - \frac{d_{ij}}{r_c^{en}}\right) \hat{\mathbf{d}}_{ij} & (d_{ij} < r_c^{en}) \\ 0 & (d_{ij} \geq r_c^{en}), \end{cases} \quad (3.39)$$

où  $\hat{\mathbf{d}}_{ij} = \mathbf{d}_{ij}/d_{ij}$  est le vecteur unitaire,  $a_{ij}^{en}$  le maximum de la force et  $r_c^{en}$  le rayon de coupure de la force d'enchevêtrement.

Le potentiel choisi est proche de celui de la force conservative  $\mathbf{f}_{ij}^C$  (équation (3.2)). Ce potentiel qui demeure mou ne permet pas d'éviter toutes les violations de topologie mais peut les réduire de près de 99% suivant les valeurs des paramètres  $a_{ij}^{en}$  et  $r_c^{en}$  utilisées [32] sans trop influencer sur l'énergie du système et ses propriétés thermodynamiques.

Afin de juger de l'efficacité de la méthode, il est primordial de dénombrer avec précision le nombre de violations de topologie. De plus, c'est en mesurant la réduction de violation de topologie que les paramètres  $a_{ij}^{en}$  et  $r_c^{en}$  seront fixés. La méthode mise au point par Kumar et Larson [119], détaillée par Holleran et Larson [120], a l'inconvénient de ne pouvoir déterminer toutes les violations de topologie. En effet, de nombreux tests de topologie ne peuvent conclure quant au franchissement de la liaison. Cette méthode a été complétée par Goujon *et al.* [32] et permet de réduire fortement le nombre de cas indéterminés. De plus, cette méthode s'avère être légèrement moins coûteuse en temps de calcul. La méthode se base sur le calcul de  $\alpha$ , l'angle formé par les vecteurs définis par la distance  $\mathbf{d}_{ij}$  calculée aux temps  $t$  et  $t + \delta t$ . La valeur de  $\alpha$  est donnée par le produit scalaire suivant :

$$\cos \alpha = \hat{\mathbf{d}}_{ij,t} \cdot \hat{\mathbf{d}}_{ij,t+\delta t}. \quad (3.40)$$

Une violation de topologie est considérée lorsque  $\alpha > 90^\circ$ . Certains tests peuvent être des "faux positifs" lorsque les extrémités des segments sont en interaction. Mais il suffit de vérifier si  $t_i = 0,5$  ou  $t_i = -0,5$  afin d'exclure ces cas particuliers qui ne constituent pas réellement une violation de topologie.

### 3.4.3 Equilibre thermodynamique

#### Equilibre thermique

L'équilibre thermique du système est assuré lorsque la température est constante en tout point du système. Les vitesses des particules permettent de calculer les composantes du tenseur de température suivant la relation :

$$k_B T_{\alpha\beta}(z) = \left\langle \frac{\sum_{i=1}^N H_n(z_i) m_i v_{\alpha,i} v_{\beta,i}}{\sum_{i=1}^N H_n(z_i)} \right\rangle, \quad (3.41)$$

où  $\alpha$  et  $\beta$  sont les directions  $x$ ,  $y$  ou  $z$ ;  $m_i$  est la masse de la particule  $i$  qui est égale à 1.  $N$  est le nombre de particules,  $\langle \dots \rangle$  la moyenne sur l'ensemble des configurations dans l'espace canonique et  $H_n$  la fonction telle que :

$$H_n(z_i) = \begin{cases} 1 & \text{si } z_n - \frac{\Delta z}{2} < z_i < z_n + \frac{\Delta z}{2} \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (3.42)$$

Pour que l'équilibre thermique soit respecté, la matrice obtenue à l'aide de la relation (3.41) doit être diagonale. Les termes  $T_{\alpha\beta}$  doivent être nuls lorsque  $\alpha \neq \beta$  et égaux à la température  $T$  fixée lorsque  $\alpha = \beta$ .

La température totale du système peut être calculée à partir des différentes composantes par la trace de la matrice  $\mathbf{T}$  :

$$\mathbf{T} = \frac{1}{3}(T_{xx} + T_{yy} + T_{zz}). \quad (3.43)$$

La température totale du système peut également être évaluée à partir de l'énergie cinétique. On aura donc :

$$T = \frac{1}{3Nk_B} \left\langle \sum_{i=1}^N m_i (v_{x,i}^2 + v_{y,i}^2 + v_{z,i}^2) \right\rangle. \quad (3.44)$$

### Equilibre mécanique

La stabilité mécanique d'un système peut être établie par le calcul du tenseur de pression. Pour respecter l'équilibre mécanique, la pression doit être constante en tout point du système.

Le calcul de la pression s'effectue à partir de la relation du viriel :

$$P = P_{id} + P_{ex} = \rho k_b T - \frac{1}{3V} \sum_i \sum_{j>i} \mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{f}_{ij} \quad (3.45)$$

Afin d'obtenir un profil de pression suivant la direction  $z$ , direction où le système n'est pas homogène en densité, les différentes composantes du tenseur de pression sont calculées. Chaque composante s'écrit comme la somme d'un terme cinétique, caractérisant le mouvement des particules, et d'un terme configurationnel, relatif aux forces intermoléculaires. Comme plusieurs définitions sont utilisables pour calculer le terme configurationnel, nous en avons utilisé deux : la méthode d'*Irving-Kirkwood* [121] (notée IK) et la *méthode des plans* [122, 123] (notée MOP pour Method Of Plans).

**La méthode d'Irving-Kirkwood (IK)** est la plus employée en simulation afin d'évaluer les composantes du tenseur de pression. Elle se base sur la notion de force

appliquée à une unité de surface.

La méthode d'Irving-Kirkwood considère que les particules  $i$  et  $j$  apportent une contribution locale au tenseur de pression dans l'élément volumique d'épaisseur  $\Delta z$  si le segment  $[ij]$  traverse, débute ou se termine dans l'élément. La distance  $z_{ij}$  entre deux particules est divisée en  $N_s$  tranches d'épaisseur  $\Delta z$ . Chaque tranche se voit attribuer une partie de la contribution totale issue de l'interaction entre les particules  $i$  et  $j$  (figure 3.7).

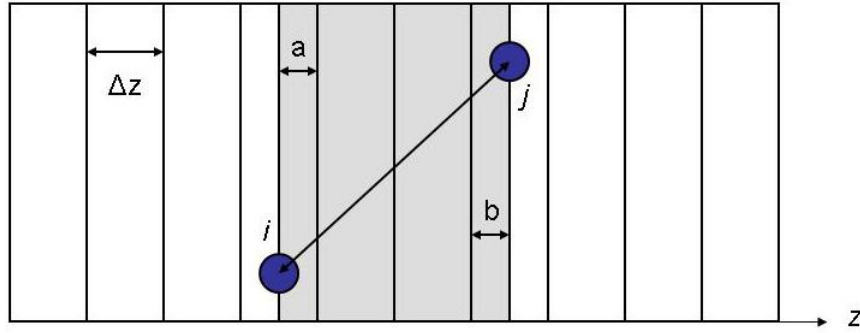


FIGURE 3.7 – Contribution des particules  $i$  et  $j$  au tenseur de pression. Les tranches colorées sont celles qui bénéficient de cette contribution. Les tranches d'épaisseurs  $a$  et  $b$  reçoivent une contribution moindre que les tranches de largeur  $\Delta z$ .

Les composantes cinétique  $P_{zz}^{\mathbf{IK}, \text{cin}}(z)$  et configurationnelle  $P_{zz}^{\mathbf{IK}, \text{conf}}(z)$  du tenseur de pression [124, 125, 126] suivant la direction  $z$  sont :

$$P_{zz}^{\mathbf{IK}, \text{cin}}(z) = \rho(z) k_B T_{zz}(z), \quad (3.46)$$

et

$$P_{zz}^{\mathbf{IK}, \text{conf}}(z) = \frac{1}{L_x L_y} \left\langle \sum_{i < j} \frac{z_{ij}(\mathbf{f}_{ij})_z}{|z_{ij}|} \theta\left(\frac{z - z_i}{z_{ij}}\right) \theta\left(\frac{z_j - z}{z_{ij}}\right) \right\rangle, \quad (3.47)$$

où  $\rho(z)$  est la densité du système suivant la direction  $z$ ,  $\theta(x)$  une fonction de type *Heaviside*, qui vaut 1 lorsque  $x > 0$  et 0 dans le cas contraire.  $\mathbf{f}_{ij}$  est la somme des forces de paires entre les particules  $i$  et  $j$ . Ainsi les forces conservative, stochastique et dissipative sont ajoutées à la contribution de l'espace réel lorsque les interactions électrostatiques sont calculées avec la méthode EW3DC. La contribution de l'espace

réciroque est considérée en utilisant la définition du contour d'Harasima [127].

Ainsi, les composantes du tenseur de pression issues des forces électrostatiques calculées à partir la méthode EW3DC sont pour l'espace réel :

$$P_{\alpha\beta}^{\mathbf{IK},E,R}(z) = \frac{4\pi}{\Gamma} \left\langle \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N q_i q_j \left( \frac{2}{\sqrt{\pi}} \alpha r_{ij} \exp(-\alpha^2 r_{ij}^2) + \operatorname{erfc}(\alpha r_{ij}) \right) \right. \\ \left. \times \frac{(\mathbf{r}_{ij})_{\alpha} (\mathbf{r}_{ij})_{\beta}}{r_{ij}^3} \frac{1}{|z_{ij}|} \theta \left( \frac{z - z_i}{z_{ij}} \right) \theta \left( \frac{z_j - z}{z_{ij}} \right) \right\rangle, \quad (3.48)$$

et pour l'espace réciroque :

$$P_{\alpha\beta}^{\mathbf{IK},E,K}(z) = \frac{4\pi}{\Gamma} \left\langle \frac{2\pi}{V^2} \sum_{\mathbf{h} \neq 0} H(z_i) Q(h) S(\mathbf{h}) S(-\mathbf{h}) \left( \delta_{\alpha\beta} - \frac{2\mathbf{h}_{\alpha} \mathbf{h}_{\beta}}{h^2} - \frac{\mathbf{h}_{\alpha} \mathbf{h}_{\beta}}{2\alpha^2} \right) \right\rangle. \quad (3.49)$$

La définition d'Irving-Kirkwood n'est applicable qu'avec des forces de paires. Elle n'est donc pas utilisable avec la méthode PPPM.

Comme toutes les forces agissant sur les particules, la force d'enchevêtrement  $\mathbf{f}_{ij}^{en}$  doit être intégrée au calcul du tenseur de pression. Lorsque la définition d'Irving-Kirkwood est utilisée, la contribution configurationnelle de la force enchevêtrement au tenseur de pression (équation (3.47)) peut être calculée directement en utilisant les points d'application de la force  $\mathbf{f}_{ij}^{en}$ . Il a été démontré [32] que les méthodes des plans et d'Irving-Kirkwood donnent des résultats identiques et que la contribution due aux forces d'enchevêtrement doit être prise en compte pour démontrer l'équilibre mécanique des systèmes.

**La méthode des plans (MOP)** mise au point par Todd, Evans et Daivis [122, 123] ne considère pas des volumes élémentaires mais des plans traversés par les particules. Cette méthode permet uniquement de calculer les composantes  $P_{\alpha z}$  du tenseur de pression le long de l'axe  $z$ . Ainsi les composantes cinétique  $P_{\alpha z}^{\mathbf{MOP}, \text{cin}}(z)$  et configurationnelle  $P_{\alpha z}^{\mathbf{MOP}, \text{conf}}(z)$  sont données par les équations suivantes :

$$P_{\alpha z}^{\mathbf{MOP}, \text{cin}}(z) = \frac{1}{A} \sum_{i=1}^N \left\langle \frac{m_i \mathbf{v}_{\alpha,i} \operatorname{sgn}(v_{i,z})}{\delta t} \right\rangle, \quad (3.50)$$

et

$$P_{\alpha z}^{\text{MOP, conf}}(z) = \frac{1}{2A} \left\langle \sum_{i=1}^N \mathbf{f}_{\alpha,i} \operatorname{sgn}(z_i - z) \right\rangle, \quad (3.51)$$

où  $\mathbf{v}_{\alpha,i}$  est la composante  $\alpha$  de la vitesse de la particule  $i$ ,  $\operatorname{sgn}(v_{i,z})$  est le signe de la composante sur  $z$  de la vitesse de la particule  $i$  et  $\mathbf{f}_{\alpha,i}$  est la composante  $\alpha$  de la force totale exercée sur la particule  $i$ . Cette technique peut donc être utilisée quelle que soit la méthode employée pour le calcul des forces électrostatiques.

Lorsque la force totale  $\mathbf{f}_{\alpha,i}$  peut se décomposer en forces de paires  $\mathbf{f}_{\alpha,ij}$ , la composante configurationnelle  $P_{\alpha z}^{\text{MOP, conf}}(z)$  peut s'écrire :

$$P_{\alpha z}^{\text{MOP, conf}}(z) = \frac{1}{A} \left\langle \sum_i^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \mathbf{f}_{\alpha,ij} \left( \theta(z_i - z) \theta(z - z_j) - (\theta(z_j - z) \theta(z - z_i)) \right) \right\rangle. \quad (3.52)$$

La méthode des plans ne permet cependant pas de calculer les composantes  $P_{\alpha x}$  et  $P_{\alpha y}$  nécessaires lors du calcul de la tension interfaciale. Il a été démontré que ces deux méthodes donnent des résultats très comparables pour de nombreux systèmes dont des brosses de polymères [30]. L'utilisation de l'une ou de l'autre méthode n'est donc dictée que par la méthode de calcul des interactions électrostatiques utilisée.

### Equilibre chimique

L'équilibre chimique suppose l'égalité du potentiel chimique en tout point du système. Il existe plusieurs méthodes pour calculer le potentiel chimique mais aucune n'est simple à mettre oeuvre et toutes nécessitent un temps de calcul supplémentaire non négligeable. Nous avons choisi d'utiliser la méthode d'insertion de particule *fantôme* de Widom [128] pour un système non-homogène en densité.

Par définition, le potentiel chimique d'une espèce  $\alpha$  dans un mélange s'exprime par la dérivée de l'énergie libre de Helmholtz par rapport à  $N$  et peut s'écrire dans l'ensemble canonique :

$$\mu_\alpha = \left( \frac{\partial F}{\partial N_\alpha} \right)_{N,V,T}, \quad (3.53)$$

où  $N$  est le nombre de particules,  $V$  le volume et  $T$  la température, tous supposés constants. Or, dans l'ensemble  $NVT$ , l'énergie libre de Helmholtz  $F$  est définie par :

$$F_{NVT} = -k_B T \ln Q_{NVT}, \quad (3.54)$$

où  $Q_{NVT}$  est la fonction de partition de l'ensemble canonique. Dans le cas d'un système en trois dimensions, celle-ci [129, 130, 91] s'exprime à l'aide de la relation :

$$Q_{NVT} = \frac{V^N}{\Lambda^{3N} N!} \int \exp[-\beta \mathcal{U}(\mathbf{s}^N)] d\mathbf{s}^N, \quad (3.55)$$

où  $k_B$  est la constante de Boltzmann et  $\beta = 1/k_B T$ .  $\Lambda$  est la longueur de De Broglie définie par  $\Lambda = \sqrt{\frac{h^2}{2\pi m k_B T}}$ . L'intégration se fait sur l'ensemble des particules  $N$  de coordonnées  $(\mathbf{s}^N)$ , l'énergie potentielle du système étant  $\mathcal{U}(\mathbf{s}^N)$ .

On obtient donc :

$$\begin{aligned} \mu &= -k_B T \frac{\partial \ln Q_{NVT}}{\partial N} = -k_B T \ln \frac{Q_{N+1,VT}}{Q_{NVT}} \\ &= -k_B T \ln \left( \frac{N! \Lambda^{3N}}{(N+1)! \Lambda^{3(N+1)}} \frac{\int \exp\left(-\frac{\mathcal{U}(\mathbf{r}^{N+1})}{k_B T}\right) d\mathbf{r}^{N+1}}{\int \exp\left(-\frac{\mathcal{U}(\mathbf{r}^N)}{k_B T}\right) d\mathbf{r}^N} \right) \\ &= -k_B T \ln \left( \frac{V}{N \Lambda^3} \frac{\int \exp(-\Delta \mathcal{U}) \exp\left(-\frac{\mathcal{U}(\mathbf{r}^N)}{k_B T}\right) d\mathbf{r}^N}{\int \exp\left(-\frac{\mathcal{U}(\mathbf{r}^N)}{k_B T}\right) d\mathbf{r}^N} \right) \\ &= k_B T \ln \rho \Lambda^3 - k_B T \ln \langle \exp(-\Delta \mathcal{U}/k_B T) \rangle_{NVT} \end{aligned} \quad (3.56)$$

$$= \mu_{id} + \mu_{ex} \quad (3.57)$$

où  $\Delta \mathcal{U} = \mathcal{U}(\mathbf{r}^{N+1}) - \mathcal{U}(\mathbf{r}^N)$ , représente l'énergie de la  $(N+1)^{eme}$  particule interagissant avec les  $N$  autres particules, la notation  $\langle \dots \rangle_{NVT}$  indique la moyenne dans l'ensemble canonique sur l'espace des configurations du système,  $\rho$  est la densité moyenne exprimée en nombre de particules par  $\text{m}^3$ . Le premier terme de la relation (3.56) représente la valeur du potentiel chimique idéal, tandis que celui contenant l'exponentielle est le potentiel chimique d'excès. Le terme idéal est difficilement évaluable en dynamique dissipative du fait de l'utilisation d'unités réduites. En conséquence, nous utiliserons uniquement le terme configurationnel pour caractériser l'équilibre chimique des systèmes de brosses de polymères.

La méthode la plus courante pour calculer le terme d'excès est la méthode dite de l'insertion de particules tests développée par Widom [129]. Elle consiste à échantillonner une grande quantité de positions pour la  $(N + 1)^{eme}$  particule, avant de moyenner les valeurs de  $\exp(-\beta\Delta U)$ . On appelle généralement cette particule insérée une particule fantôme, car cette dernière est fictive, et ne sert qu'au calcul du potentiel chimique. Pour un système non homogène en densité suivant l'axe  $z$ , l'expression de  $\mu$  a été modifiée par Widom [128]. Ainsi  $\mu(z)$  s'exprime suivant l'équation (3.58) :

$$\mu(z_k) = k_B T \ln \left( \frac{\Lambda^3 \langle \rho(z_k) \rangle_{NVT}}{\langle \exp(-\Delta U / k_B T) \rangle_{z_k, NVT}} \right) \quad (3.58)$$

où  $\rho(z_k)$  est la densité moyenne à la position  $z_k$ . C'est cette dernière expression que nous utiliserons afin de calculer le potentiel chimique car elle permet de prendre en compte le gradient de densité du système.

Le terme  $\Delta U$  correspond à l'énergie d'interaction de la particule fantôme insérée avec le reste du système. Seul le potentiel obtenu à partir de la force conservative  $\mathbf{f}_{ij}^C$  (équation (3.2)) est utilisé pour évaluer ce terme.

Pour chaque configuration, des particules dites fantômes sont insérées dans le système à des positions aléatoires. La moyenne des termes  $\langle \exp(-\Delta U / k_B T) \rangle$  permet d'obtenir le potentiel chimique d'excès d'après la relation (3.58). Le potentiel chimique est calculé au cours de la simulation afin de minimiser le temps de calcul des distances entre les particules.

Pour optimiser le temps de calcul et pour s'adapter au mieux à l'inhomogénéité du système, nous utilisons des grilles de particules fantômes insérées à intervalles réguliers [131, 132]. Cette méthode permet d'obtenir une statistique régulière suivant l'axe  $z$  de non-homogénéité et de réduire le temps de calcul des positions aléatoires des particules insérées. Cette grille (figure 3.8), dont les particules sont uniformément réparties suivant les axes  $x$  et  $y$ , est déplacée suivant l'axe  $z$  pour chacune des configurations où est évalué le potentiel chimique. Généralement, le calcul est réalisé toutes les dix configurations. Toutes les particules insérées sont espacées d'une unité de longueur DPD (en réalité, les coordonnées des noeuds utilisées pour mettre en place la méthode des cellules et la méthode PPPM sont utilisées, permettant ainsi de réduire le temps de calcul).



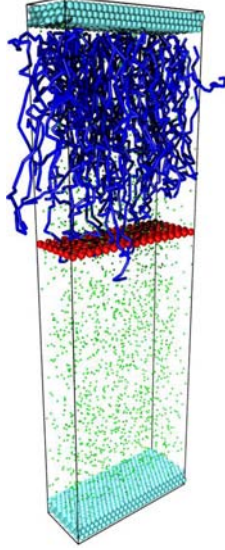


FIGURE 3.8 – Insertion de la grille de particules fantômes à une valeur de  $z$  donnée.

Pour les systèmes considérés dans notre étude, chaque grille est composée de 119 particules et 50 grilles sont insérées suivant l'axe  $z$ , soit près de 6000 particules pour évaluer le potentiel chimique à chaque configuration. Pour conclure, il est important de préciser que l'utilisation d'une grille n'influe pas sur le calcul du potentiel chimique par rapport à l'insertion de particules aléatoires.

#### 3.4.4 Simulation dans l'ensemble grand canonique ( $\mu VT$ )

Afin de maintenir le potentiel chimique constant lors d'une étude en compression d'un système de brosses de polyelectrolytes, nous avons utilisé une méthode développée par Lupkowski et van Swol [133] qui consiste à alterner une dynamique conventionnelle avec des tentatives d'insertion ou de destruction de particules suivant les critères du Monte Carlo dans l'ensemble Grand Canonique. Cette méthode a déjà été mise en oeuvre en dynamique des particules dissipatives [30, 31, 99] et permet une relaxation rapide du système suite à une perturbation de ce type. Cette méthode considère que le solvant contenu dans les brosses de polymères est en équi-

libre thermodynamique avec le solvant d'un réservoir. Cette vision est très proche des procédés expérimentaux à forces de surface puisque les brosses de polymères sont immergées dans le solvant qui occupe l'espace environnant.

La densité de probabilité d'accepter un mouvement conduisant à un système à  $N$  particules peut s'écrire [90, 91]

$$\rho_N = \frac{\exp(\beta\mu N)V^N}{\Lambda^{3N}N!} \cdot \exp[-\beta\mathcal{U}(\mathbf{s}^N)], \quad (3.59)$$

avec  $\mu$  le potentiel chimique total. Si l'on veut créer une particule dans le système, on portera par conséquent le système de  $N$  à  $N + 1$  particules. La probabilité d'accepter ce mouvement sera le rapport entre la probabilité de passer d'un système de  $N$  à  $N + 1$  particules et la probabilité du passage inverse (de  $N + 1$  à  $N$ ) :

$$\begin{aligned} \frac{\rho_{N+1}}{\rho_N} &= \frac{\frac{\exp(\beta\mu(N+1))V^{N+1}}{\Lambda^{3(N+1)}(N+1)!} \cdot \exp[-\beta\mathcal{U}(\mathbf{s}^{N+1})]}{\frac{\exp(\beta\mu N)V^N}{\Lambda^{3N}N!} \cdot \exp[-\beta\mathcal{U}(\mathbf{s}^N)]} \\ &= \frac{\exp(\beta\mu(N+1))V^{N+1}}{\Lambda^{3(N+1)}(N+1)!} \cdot \frac{\Lambda^{3N}N!}{\exp(\beta\mu N)V^N} \cdot \exp[-\beta(\mathcal{U}(\mathbf{s}^{N+1}) - \mathcal{U}(\mathbf{s}^N))] \\ &= \frac{\exp(\beta\mu)V}{\Lambda^3(N+1)} \cdot \exp[-\beta\Delta\mathcal{U}] \end{aligned}$$

Soit :

$$\frac{\rho_{N+1}}{\rho_N} = \frac{V}{\Lambda^3(N+1)} \cdot \exp[\beta\mu - \beta\Delta\mathcal{U}] \quad (3.60)$$

avec  $\Delta\mathcal{U} = \mathcal{U}(\mathbf{s}^{N+1}) - \mathcal{U}(\mathbf{s}^N)$  l'énergie apportée au système par la particule  $N + 1$ .

De même, dans le cas de la destruction d'une particule appartenant déjà au système, celui-ci passera de  $N$  à  $N - 1$  particules. La probabilité d'accepter un tel

déplacement sera définie comme précédemment par le rapport entre le mouvement conduisant à l'état final et le mouvement inverse :

$$\frac{\rho_{N-1}}{\rho_N} = \frac{\frac{\exp(\beta\mu(N-1))V^{N-1}}{\Lambda^{3(N-1)}(N-1)!} \cdot \exp[-\beta\mathcal{U}(\mathbf{s}^{N-1})]}{\frac{\exp(\beta\mu N)V^N}{\Lambda^{3N}N!} \cdot \exp[-\beta\mathcal{U}(\mathbf{s}^N)]}$$

Soit :

$$\frac{\rho_{N-1}}{\rho_N} = \frac{\Lambda^3 N}{V} \cdot \exp[-\beta\mu - \beta\Delta\mathcal{U}] \quad (3.61)$$

avec  $\Delta\mathcal{U} = \mathcal{U}(\mathbf{s}^{N-1}) - \mathcal{U}(\mathbf{s}^N)$  la modification de l'énergie potentielle due à la disparition de la particule  $N$ .

Le potentiel chimique utilisé dans ces critères est le potentiel chimique total, incluant les deux termes  $\mu_{id}$  et  $\mu_{ex}$  (voir la section précédente). En utilisant la relation  $\mu = k_B T \ln \Lambda^3 + k_B T \ln \mathcal{Z}$ , où  $\mathcal{Z}$  est l'activité thermodynamique [128], on exprime alors le potentiel chimique des relations précédentes en termes d'activité :

$$\beta\mu = \ln \Lambda^3 + \ln \mathcal{Z}$$

soit :

$$\exp(\beta\mu) = \Lambda^3 \mathcal{Z} \quad (3.62)$$

Il est alors possible d'introduire l'activité  $\mathcal{Z}$  dans les critères d'acceptation. Ainsi, dans le cas d'une création :

$$\begin{aligned} \frac{\rho_{N+1}}{\rho_N} &= \frac{V}{\Lambda^3(N+1)} \cdot \Lambda^3 \mathcal{Z} \exp[-\beta\Delta\mathcal{U}] \\ &= \frac{\mathcal{Z}V}{N+1} \cdot \exp[-\beta\Delta\mathcal{U}] \end{aligned} \quad (3.63)$$

De même, pour la destruction d'une particule, on aura :

$$\frac{\rho_{N-1}}{\rho_N} = \frac{N}{\mathcal{Z}V} \cdot \exp[-\beta\Delta\mathcal{U}] \quad (3.64)$$

Il est intéressant de constater que dans ces critères d'acceptation, seule l'activité  $\mathcal{Z}$  intervient, les termes contenant  $\Lambda$  se simplifiant. Le potentiel chimique sera maintenu constant dans une simulation qui se fera en fait à activité constante.

### 3.4.5 Application d'un cisaillement

Le système de brosses de polymères en interaction doit pouvoir être soumis à des sollicitations extérieures, afin d'en étudier le comportement mécanique. En effet, la dynamique des particules dissipatives permet de rendre compte des contraintes mécaniques à plus grande échelle et d'étudier la rhéologie du système lorsque qu'il est soumis à une force de cisaillement.

#### Principe

Une méthodologie de simulation de non-équilibre en dynamique des particules dissipatives a été développée par Irfachsyad *et al.* [29] et a été appliquée avec succès à des systèmes de brosses de polymères [31, 41]. Le principe consiste en une translation imposée des deux surfaces greffées qui sont entraînées dans deux directions opposées. Dans notre cas, la translation s'effectue suivant l'axe  $x$ . La figure 3.9 illustre ce mouvement d'entraînement sur un exemple de configuration lors d'une simulation.

Le déplacement imposé aux surfaces est

$$\delta x = \pm \frac{\dot{\gamma}_a L_z}{2} \delta t \quad (3.65)$$

où  $\dot{\gamma}_a$  est le *taux de cisaillement* appliqué aux particules, et  $\delta t$  est le pas d'intégration utilisé dans la simulation. Le signe de  $\delta x$  est déterminé par le mur auquel le cisaillement est appliqué, car les deux surfaces vont dans des directions opposées. Le terme  $\frac{\delta x}{\delta t}$  est constant, et représente la vitesse d'entraînement des deux surfaces.

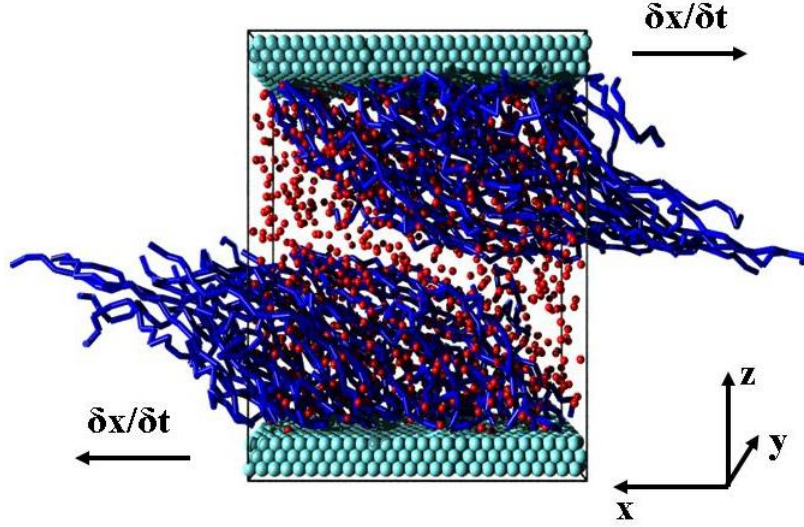


FIGURE 3.9 – Représentation de l'application d'un cisaillement.

### Etude rhéologique

L'application d'une force de cisaillement a pour conséquence de créer un gradient de vitesse suivant l'axe  $z$ . La vitesse moyenne instantanée est alors calculée suivant l'axe  $z$ . Elle est donnée par  $v_\alpha(z)$ , avec  $\alpha = x, y$  ou  $z$  qui est exprimée par

$$v_x(z_n) = \frac{\sum_{i=1}^N H_n(z_i) v_{x,i}}{\sum_{i=1}^N H_n(z_i)} \quad (3.66)$$

où  $N$  est la tranche considérée.

Le gradient de vitesse ainsi créé a pour conséquence de modifier l'expression de la composante cinétique du tenseur de pression [31] exprimée avec la définition d'Irving-Kirkwood  $P_{zz}^{\mathbf{IK}, \text{cin}}(z)$  (équation (3.46)). La composante  $P_{zz}^{\mathbf{IK}, \text{cin}}(z)$  est alors définie par :

$$P_{\alpha\beta}^{\mathbf{IK}, \text{cin}}(z) = \frac{1}{V_s} \left\langle \sum_{i, \alpha, \beta} H(z_i) m_i [(v_i)_\alpha - (u)_\alpha] [(v_i)_\beta - (u)_\beta] \right\rangle, \quad (3.67)$$

où  $\alpha$  et  $\beta$  sont les directions  $x$ ,  $y$  et  $z$ .  $m_i$  et  $(v_i)_\alpha$  sont la masse et la vitesse de la particule  $i$ ;  $V_s = L_x L_y \Delta z$  le volume de la tranche considérée et  $(u)_\alpha$  est la composante de la vitesse d'entraînement. Nous pouvons noter que les composantes  $y$  et  $z$  de  $(u)_\alpha$  sont généralement nulles car la translation s'effectue suivant l'axe  $x$ .

A partir du tenseur de pression, il est possible de calculer le coefficient de friction  $\zeta$ . La définition macroscopique de la friction peut en effet être appliquée et considère le rapport entre la force tangentielle et la force normale à travers le système. Dans notre cas, l'étude se fait le long de l'axe  $z$ , et on utilisera ainsi la composante normale à la surface de cisaillement  $P_{zz}$ , ainsi que la composante tangentielle  $P_{xz}$  suivant la relation :

$$\zeta(z) = -\frac{\langle P_{xz}(z) \rangle}{\langle P_{zz}(z) \rangle}. \quad (3.68)$$

Les composantes cinétiques du tenseur de pression  $P_{zz}^{\text{cin}}(z)$  utilisées seront celles calculées à partir de la définition IK (équation (3.67)). En effet, il est plus évident d'estimer les composantes cinétiques du tenseur de pression lorsque le système est cisailé avec cette définition qu'avec la définition MOP (équation (3.50)). Les composantes configurationnelles  $P_{zz}^{\text{conf}}(z)$  seront quant à elle calculées à partir de la définition MOP (équation (3.51)) lorsque les interactions électrostatiques seront évaluées avec la méthode PPPM (voir section 3.4.3).

Les deux profils étant constants suivant l'axe  $z$ , on obtient un profil de friction constant. La moyenne suivant  $z$  donnera donc la valeur du coefficient de friction pour un système donné.

Le profil de viscosité locale est donné par la relation (3.69), où  $\dot{\gamma}(z)$  représente le taux de cisaillement local.

$$\eta(z) = -\frac{\langle P_{xz}(z) \rangle}{\dot{\gamma}(z)} \quad (3.69)$$

On obtient  $\dot{\gamma}(z)$  en dérivant le profil de vitesse du solvant  $v_x(z)$  par rapport à  $z$ . La valeur retenue pour caractériser la viscosité d'un système est le minimum du profil  $\eta_{\min}$  qui intervient lorsque  $z = 0$ .

Pour conclure sur cette méthodologie, il est important de noter que lorsque la simulation est menée dans l'ensemble Grand Canonique ( $\mu VT$ , voir section 3.4.4), la présence d'un gradient de vitesse doit être pris en compte lors de l'insertion d'une particule dans le système [31]. La vitesse moyenne des particules dans la tranche où la particule est insérée est donc ajoutée à la vitesse initiale choisie à partir d'une distribution gaussienne de moyenne 0 et de variance  $\sqrt{k_B T}$ .

---

## MODÉLISATION DE SEL ET DE POLYÉLECTROLYTES

---

POUR valider les différentes méthodes de calcul des interactions électrostatiques (EW3DC et PPPM) en dynamique des particules dissipatives, nous nous sommes concentrés sur l'étude de trois systèmes : un sel en solution, un sel confiné entre deux surfaces et une brosse de polyélectrolytes. Notre étude porte sur le calcul des propriétés thermodynamiques et structurales. Pour conclure ce chapitre, nous ferons le point sur le temps de calcul nécessaire à l'évaluation des interactions électrostatiques calculées à l'aide de ces deux méthodes. La figure 4.1 représente les trois systèmes étudiés dans les sections qui vont suivre.

### 4.1 Sel en solution

Comme travail préliminaire, nous avons simulé le système d'électrolytes étudié par Groot [42] et Alejandre *et al.* [43]. L'équilibre mécanique du système a été vérifié et a permis de vérifier la bonne implémentation des méthodes de calcul des interactions électrostatiques.

#### 4.1.1 Description du système

Le système est constitué de  $N = 3000$  particules réparties dans une boîte de dimension  $L_x = L_y = L_z = 10$  en unités réduites. Le système est composé de 2804 particules neutres, 98 particules chargées positivement  $+e$  et autant chargées négativement  $-e$ . La densité totale est donc  $\rho = 3,0$  en unités réduites. Une configuration de ce système est représentée par la figure 4.1a.



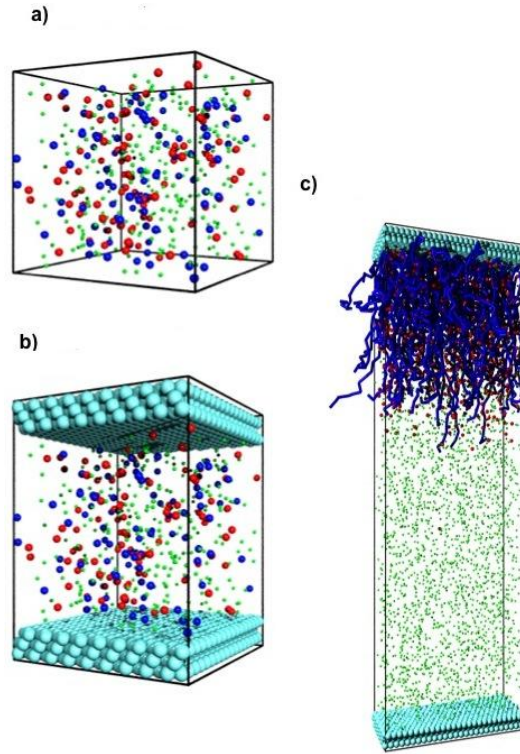


FIGURE 4.1 – Exemple de configurations des systèmes étudiés : (a) sel en solution, (b) sel en solution confiné entre deux surfaces et (c) brosse de polyélectrolytes. Les particules de solvant, les anions (ou polymères chargés) et les contre-ions sont représentés respectivement en vert, bleu et rouge. Seulement 25% des particules de solvant sont représentées pour améliorer la visibilité des systèmes.

Les paramètres utilisés sont détaillés dans le tableau 4.2. La concentration en sel du système est de  $0,6 \text{ mol.L}^{-1}$ . Les paramètres d'interaction pour les forces conservative, dissipative et stochastique sont  $a_{ij} = 25,0$ ,  $\lambda = 4,5$  et  $\sigma = 3,0$  en unités réduites. Le pas d'intégration  $\delta t$  utilisé est de  $0,06\tau$ . Chaque simulation pour ce système se décompose en 100000 pas d'équilibration, suivis de 300000 pas d'acquisition ce qui correspond à une durée de l'acquisition d'environ  $1 \mu s$ . Les conditions périodiques sont appliquées dans les trois dimensions.

Paramètres	Unités réduites	Unités réelles	
DPD			
$a_{ij}$	25	9,583 kJ mol <sup>-1</sup> Å <sup>-1</sup>	paramètre d'interaction
$k_B T$	1,0		température
$m$	1,0		masse d'une particule
$N_m$	3		nombre de molécules d'eau dans une particule de solvant
$r_c$	1,0	6,4633 Å	rayon de coupure
$\rho$	3,0	1,0 g cm <sup>-3</sup>	densité
$\delta t$	0,02-0,06 $\tau$	3,2-9,6 ps	pas d'intégration
$\tau$	1,0	160 ps	échelle temporelle
$\sigma$	3,0		amplitude de la force stochastique
$\gamma$	4,5		friction locale de la force dissipative
$v$	1,0	0,0404 Åps <sup>-1</sup>	vitesse
$p$	1,0	15,22 MPa	pression
PPPM & EW3DC			
$r_e$	1,6 $r_c$	10,34 Å	rayon de coupure électrostatique
$\alpha$	0,9695 $r_c^{-1}$	0,15 Å <sup>-1</sup>	paramètre de convergence
$r_c^R$	3,0 $r_c$	19,39 Å	rayon de coupure électrostatique réel
Vecteurs de l'espace réciproque			
$\mathbf{h}_x^{\max} = 5$	$\mathbf{h}_y^{\max} = 5$	$\mathbf{h}_z^{\max} = 5$	sel
$\mathbf{h}_x^{\max} = 5$	$\mathbf{h}_y^{\max} = 5$	$\mathbf{h}_z^{\max} = 17$	sel confiné
$\mathbf{h}_x^{\max} = 9$	$\mathbf{h}_y^{\max} = 3$	$\mathbf{h}_z^{\max} = 75$	brosse de PELs

TABLE 4.1 – Paramètres utilisés en unités réduites. Certains paramètres sont donnés en unités réelles.

### 4.1.2 Validation de l'équilibre mécanique

L'étude de ce système porte uniquement sur l'utilisation de la méthode EW3DC car le tenseur de pression ne peut être calculé dans un système périodique en trois dimensions à l'aide de la méthode MOP.

La composante cinétique du tenseur de pression, présentée sur la figure 4.2a, a été calculée avec la définition d'Irving-Kirkwood suivant la direction  $z$ . Le profil présenté est constant et a pour valeur moyenne  $3,11 \pm 0,01$  en unités réduites. La température moyenne calculée est de  $0,99 \pm 0,01$ , ce qui correspond assez fidèlement à la température fixée à 1,0 en unités réduites. L'ajout des interactions électrostatiques permet donc un contrôle très précis de la température lorsque nous utilisons l'algorithme velocity-Verlet modifié (équation (3.6)) et un pas de temps de  $0,06\tau$ . La composante configurationnelle du tenseur de pression, présentée sur la figure 4.2b, a été calculée à l'aide des définitions IK et MOP. Comme attendu pour un système à l'équilibre mécanique, le profil est constant et les deux méthodes donnent un résultat identique. La valeur moyenne du terme configurationnel  $p_{zz}$  est de  $20,7 \pm 0,1$  en unités réduites. Les profils des contributions dues aux forces électrostatiques sont présentées sur la figure 4.2c. Nous avons décomposé les contributions dues à l'espace réel et à l'espace réciproque afin de mettre en évidence l'importance des contributions de l'espace réel. La somme des contributions électrostatiques est de -0,013 en unités réduites, ce qui demeure très faible en comparaison de la contribution des forces conservatives. Cette valeur est la somme des contributions entre ions de même charge (0,110) et celles des contribution des ions de charge opposées (-0,123).

L'implémentation des interactions électrostatiques en dynamique des particules dissipatives n'altère donc pas l'équilibre mécanique des systèmes simulés. Ce résultat est très important pour la suite de nos travaux car aucune vérification n'avait été effectuée auparavant [134].

## 4.2 Sel confiné

Afin de vérifier l'équilibre mécanique d'un système non périodique selon une direction, nous avons placé le système précédent entre deux surfaces parallèles.

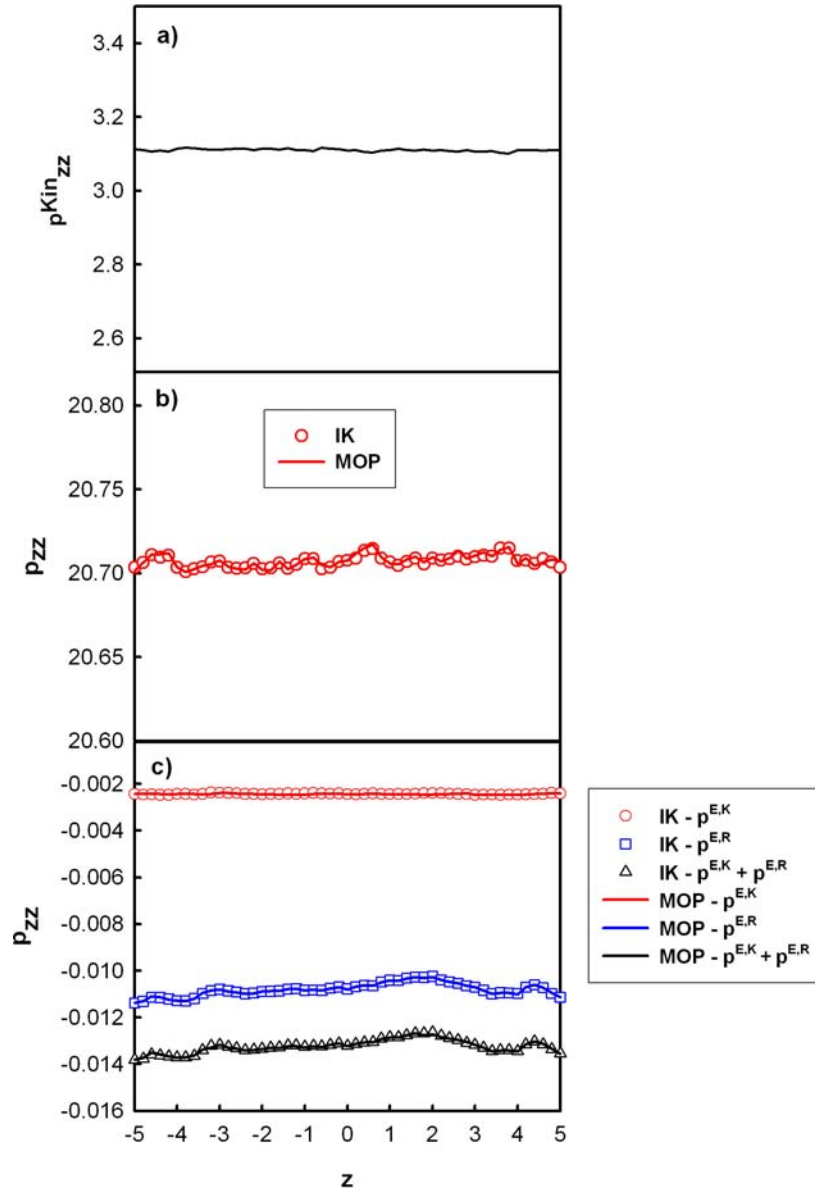


FIGURE 4.2 – (a) Pression cinétique et (b) pression configurationnelle suivant l'axe  $z$ . (c) Contributions des forces électrostatiques dues à l'espace réel  $p^{E,R}$  et réciproque  $p^{E,K}$ .

#### 4.2.1 Description du système

L'électrolyte étudié précédemment a été confiné entre deux surfaces composées de trois couches de particules (figure 4.1b). Chaque couche est composée de  $17 \times$

18 particules formant un réseau hexagonal compact. Les dimensions de la boîte de simulation sont  $L_x = 10,5$ ;  $L_y = 9,6$  et  $L_z = 35,0$  et la distance entre les surfaces est fixée à  $h = 11,0$  en unités réduites. La valeur de  $h$  a été choisie afin que la densité locale du système soit de  $\rho = 3,0$ . En effet, la présence de surfaces structure le liquide et a tendance à augmenter la densité au sein de la boîte de simulation. Comme précédemment, le pas d'intégration est fixé à  $\delta t = 0,06\tau$  et chaque simulation se compose d'une phase d'équilibration de 100000 pas suivie d'une acquisition de 300000 pas. Les conditions périodiques sont appliquées dans les trois dimensions et la boîte de simulation a été allongée suivant l'axe  $z$  par ajout de vide. Suivant Yeh et Berkovitz [111], l'espace ajouté est deux fois et demie supérieur à l'espace occupé par le système. Le nombre de vecteurs utilisés pour le calcul des interactions électrostatiques dans l'espace réciproque avec la méthode EW3DC a été fixé à  $\mathbf{h}_x^{\max} = \mathbf{h}_y^{\max} = 5$  et  $\mathbf{h}_z^{\max} = 17$ . Le nombre de vecteurs  $\mathbf{h}_z^{\max}$  a été choisi afin de prendre en compte l'élongation de la boîte de simulation dans la direction  $z$  [135].

#### 4.2.2 Validation de l'équilibre mécanique

Lorsque les interactions électrostatiques sont estimées à l'aide de la méthode EW3DC, la valeur moyenne de la pression configurationnelle calculée au centre de la boîte de simulation à l'aide des profils présentés en figure 4.3a est de  $20,7 \pm 0,1$  unités réduites pour les définitions IK et MOP. Le résultat est en accord avec le calcul obtenu lors de la simulation de l'électrolyte non confiné. La figure 4.3b présente les composantes dues aux forces électrostatiques calculées dans les espaces réel et réciproque. Les profils obtenus sont constants au centre de la boîte, traduisant une distribution homogène des ions dans la direction  $z$ . La valeur moyenne de la pression au centre de la boîte due aux interactions électrostatiques est de  $-0,012 \pm 0,001$  unités réduites et reste en accord avec la valeur obtenue pour le système non confiné ( $-0,013$ ). Ce résultat valide l'utilisation de l'approximation de *supercell*. La somme des contributions cinétique, configurationnelle et électrostatique donne un profil plat, comme attendu pour un système à l'équilibre mécanique.

Les profils de pression configurationnelle obtenus lorsque les interactions électrostatiques sont évalués avec la méthode PPPM sont présentés en figure 4.3c. Les profils calculés à l'aide des définitions IK et MOP sont très proches de ceux obtenus avec la méthode EW3DC. En revanche, les profils de la pression électrostatique totale sont légèrement différents. La figure 4.3d permet de calculer un écart entre les valeurs

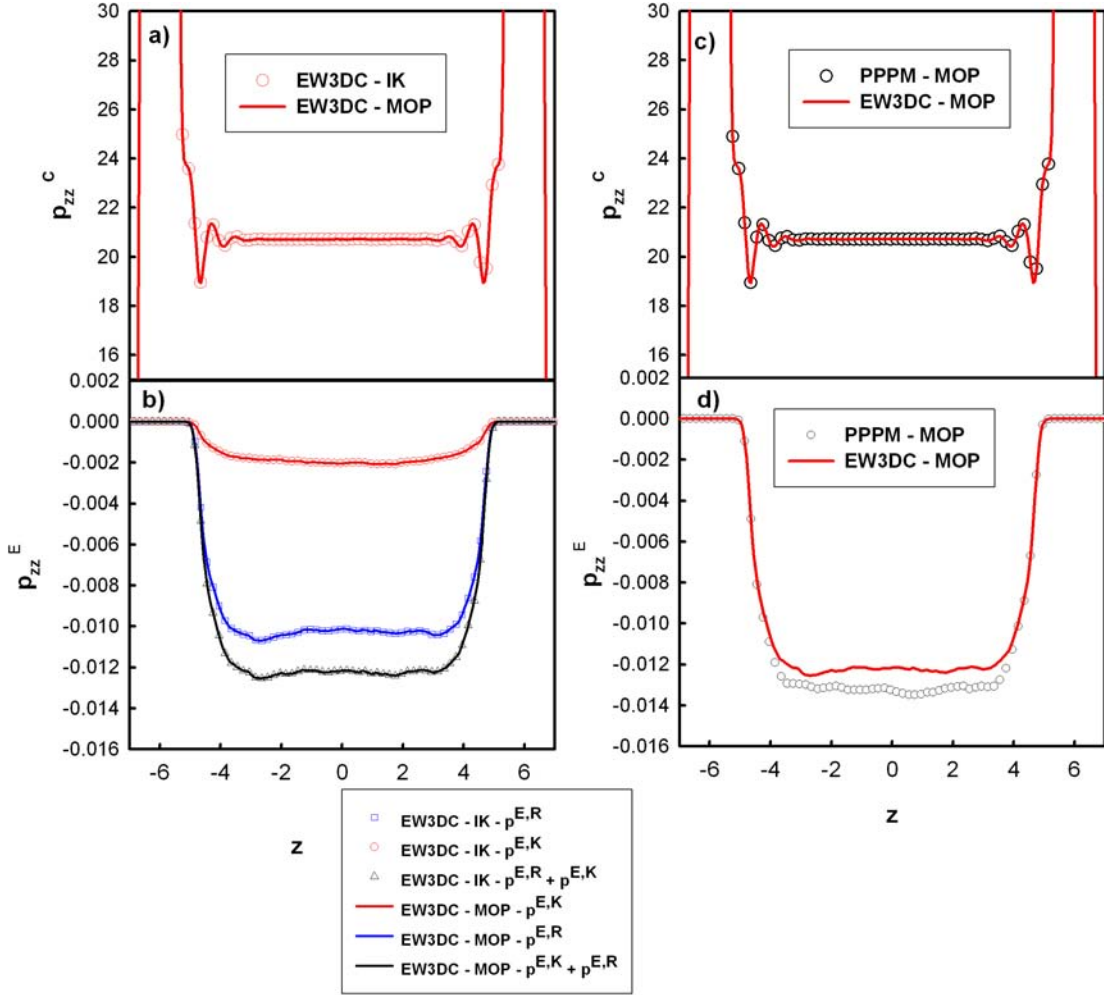


FIGURE 4.3 – Profils de pression pour le système de sel confiné : (a) composante configurationnelle et (b) électrostatiques réelle et réciproque calculées à partir des définitions IK et MOP avec la méthode EW3DC, (c) composante configurationnelle et (d) électrostatique calculées avec la définition MOP pour les méthodes EW3DC et PPPM.

moyennes calculées de 6%. Cette différence peut s'expliquer par la différence entre les forces électrostatiques obtenues avec les deux méthodes. La figure 4.4 permet de comprendre que la force calculée avec la méthode EW3DC est plus répulsive à courte distance [43]. Nous pouvons néanmoins conclure que les propriétés mécaniques sont

très proches quelle que soit la méthode de calcul des interactions électrostatiques.

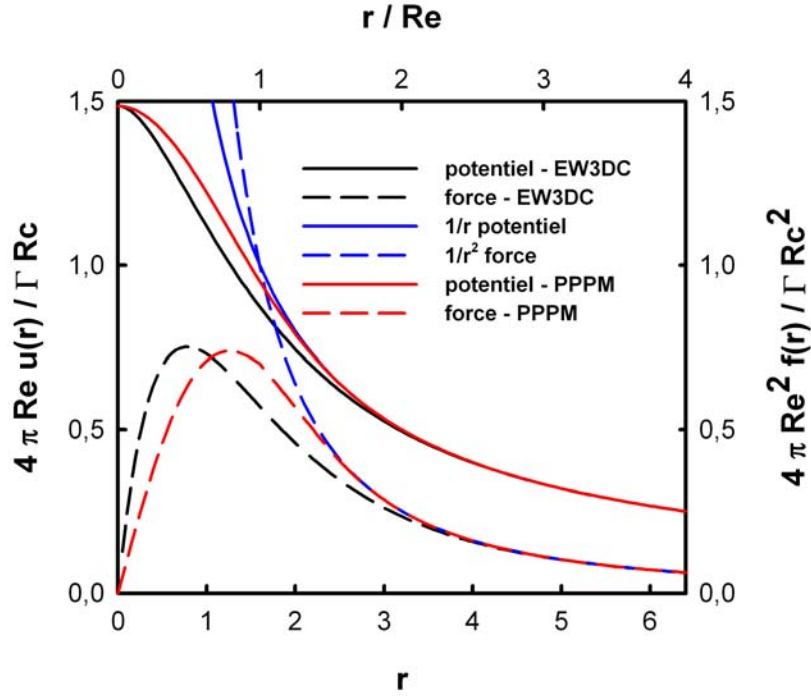


FIGURE 4.4 – Potentiel et force électrostatique calculés pour les méthodes EW3DC et PPPM pour deux distributions de charge de même signe. Le potentiel et la force coulombienne sont ajoutés à titre de comparaison.

Afin de s'assurer que la structure de l'électrolyte n'est pas modifiée par la présence de surfaces, nous avons calculé les fonctions de distribution radiale entre les particules de solvant, les ions de même charge et ceux de charge opposés. Ces fonctions de distribution radiale en deux dimensions (2D) ont été calculées au centre de la boîte de simulation dans une tranche d'épaisseur  $\Delta z = 0,3$ . La figure 4.5 permet de comparer ces fonctions de distribution avec celles obtenues à partir d'un système non confinés. Nous observons assez clairement que la structure du liquide au centre de la boîte de simulation est identique à celui du liquide, et cela quelle que soit la méthode de calcul des interactions électrostatiques. Les fonctions de distribution radiale obtenues pour le système confiné sont plus bruitées que celles des systèmes non

confiné mais cela est dû à un manque de statistique. On notera également que les distributions calculées sont en accord avec celles obtenues par Groot [42] et Alexandre *et al.* [43].

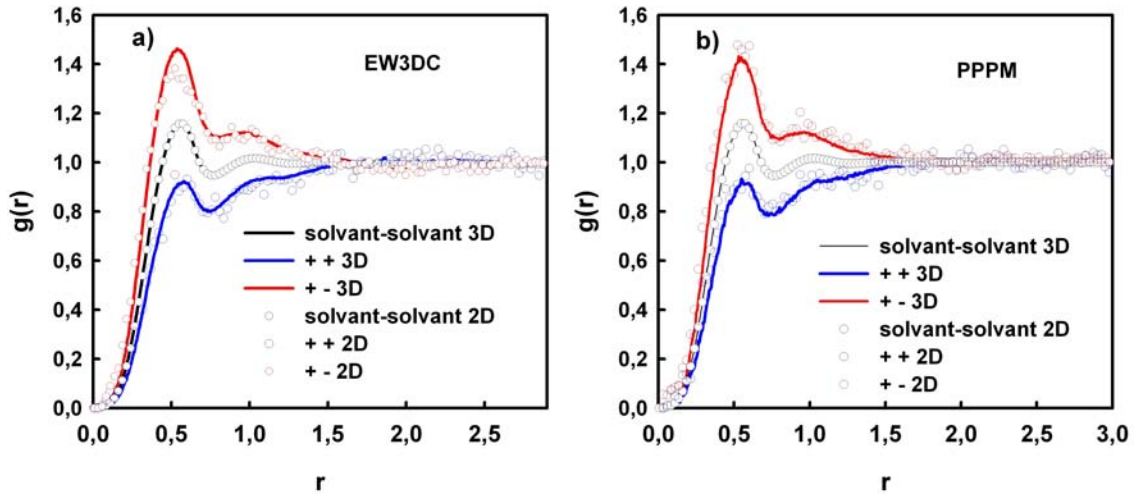


FIGURE 4.5 – Fonction de distribution radiale pour l'électrolyte confiné (2D) et pour l'électrolyte (3D) calculée avec la méthode EW3DC (a) et PPPM(b).

Le calcul des contributions électrostatique et configurationnelle du tenseur de pression n'est donc pas modifié par la simulation de systèmes confinés. Les résultats obtenus avec les définitions IK et MOP sont en accord quelle que soit la méthode utilisée pour estimer les forces électrostatiques.

### 4.3 Brosses de polyélectrolytes

Après avoir vérifié l'équilibre mécanique de systèmes chargés et confinés, notre étude s'est portée sur un système de brosse de polyélectrolytes. Afin de vérifier les propriétés structurales et thermodynamiques d'un tel système, nous avons choisi de modéliser trois brosses : neutre, chargée à 50% et chargée à 100%.



### 4.3.1 Description du système

Le système est délimité par deux surfaces composées chacune par trois couches de particules (figure 4.1c). Chaque couche est formée de  $27 \times 12$  particules formant un réseau hexagonal compact. Une des deux surfaces a été greffée aléatoirement avec  $N_p = 108$  chaînes de polymères à l'aide du potentiel harmonique utilisé pour relier les particules entre elles (équation 3.7). Chaque chaîne est composée de  $N = 20$  particules de polymères. La densité de greffage pour notre système est  $\rho_a = N_p/(L_x L_y) = 1,01$  ce qui traduit qu'une particule sur trois de la dernière couche du mur est connectée à la première particule d'une chaîne. Les fractions de charge des chaînes de polymères sont  $f = 1,0$  (chaînes totalement chargées négativement),  $f = 0,5$  (à moitié chargées négativement) et  $f = 0,0$  (chaînes neutres). Afin d'assurer l'électroneutralité globale du système,  $N_{ci} = f \times N_p \times N$  contre-ions sont ajoutés. Le nombre de particules de solvant  $N_s$  est ajusté afin que la densité en unités réduites soit  $\rho = 3,0$ . Les dimensions de la boîte de simulation et la composition des systèmes sont données dans le tableau 4.2. Le paramètre  $a_{ij}$  a été fixé à 25 pour toutes les interactions, ce qui revient à utiliser un solvant athermique. La boîte de simulation a été allongée suivant l'axe  $z$  et le nombre de vecteurs utilisés pour le calcul des forces électrostatiques dans l'espace réciproque avec la méthode EW3DC a été fixé à  $\mathbf{h}_x^{\max} = 9$ ,  $\mathbf{h}_y^{\max} = 3$  et  $\mathbf{h}_z^{\max} = 75$ . Le pas d'intégration est de  $\delta t = 0,06\tau$  et chaque simulation se compose de 100000 pas d'équilibration et de 300000 pas d'acquisition.

$L_x$	$L_y$	$L_z$	$L'_z$	$N_s$	$N_{ci}$
Fraction de charge $f = 0$					
16,7	6,4	50	152	13863	0
Fraction de charge $f = 0,5$					
16,7	6,4	50	152	12783	1080
Fraction de charge $f = 1,0$					
16,7	6,4	50	152	11703	2160

TABLE 4.2 – Dimensions de la boîte de simulation en unités réduites et nombre de particules du système. Le nombre de contre-ions du système est  $N_{ci} = f \times N_p \times N$ .

### 4.3.2 Propriétés structurales

Lors de la simulation de brosses de polyélectrolytes ayant une fraction de charge  $f$  inférieure à 1, la méthode utilisée pour distribuer les charges sur les chaînes doit être discutée. Plusieurs techniques peuvent être envisagées : distribuer à chaque monomère une charge égale à  $-e \times f$  ou bien attribuer aléatoirement une charge  $-e$  à  $N \times f$  monomères. Nous avons tout d'abord écarté la possibilité de charger chaque monomères avec  $-e \times f$  car cette technique augmente le nombre de particules chargées dans la boîte de simulation et donc le temps de calcul. Nous avons donc décidé de charger aléatoirement  $N \times f$  monomères et nous avons testé deux alternatives : utiliser la même distribution de charge pour toutes les chaînes ou bien utiliser une distribution de charge différente pour chaque chaîne. Nous avons pour cela comparé ces deux méthodes. Les profils de densité des monomères sont présentés sur la figure 4.6.

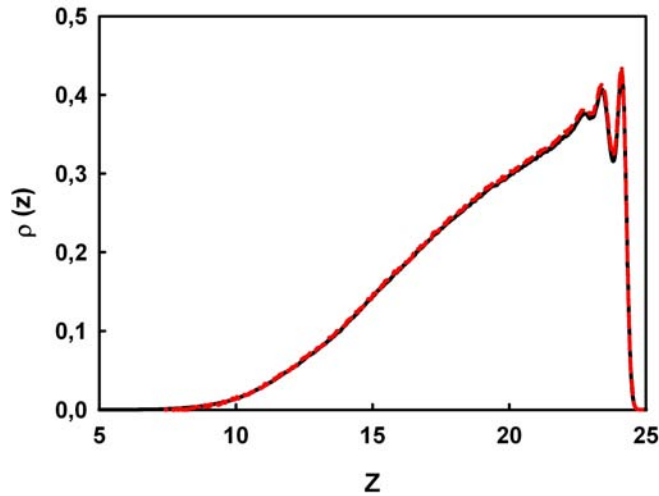


FIGURE 4.6 – Profils de densité des brosses de polyélectrolytes  $f = 0,5$  lorsque les chaînes ont la même distribution de charge (en noir) et lorsque chaque chaîne à une distribution propre (en rouge).

Nous constatons que les profils de densité des monomères sont très proches pour les deux techniques de distribution des charges, et ce quelle que soit la méthode utilisée pour évaluer les interactions électrostatiques. En effet, nous ne proposons que

les profils obtenus à l'aide de la méthode PPPM mais la méthode EW3DC donne des profils identiques. Les propriétés structurales et les propriétés mécaniques ne sont donc pas modifiées par la technique de distribution des charges électrostatiques. Afin de simuler un système réaliste, nous avons décidé d'utiliser une distribution aléatoire pour chaque chaîne. En effet, la dissociation des polyélectrolytes en solution n'est pas forcément identique pour toutes les chaînes de polyélectrolytes.

Les profils de densité  $\rho_m(z)$  des différents systèmes de brosses de polymères sont présentés sur la figure 4.7a. Les profils de densité obtenus pour une même fraction de charge sont identiques pour les deux méthodes de calcul des interactions électrostatiques. Nous observons que la brosse de polyélectrolytes s'étend dans la direction  $z$  lorsque la fraction de charge  $f$  augmente. Bien que la contribution des forces électrostatiques soit relativement faible en comparaison des forces conservatives, elles entraînent une forte élongation de la brosse de polymères. Les forces électrostatiques sont à l'origine d'une forte répulsion entre les monomères d'une même chaîne mais également entre les chaînes. Ce phénomène est à l'origine d'un gonflement de la brosse de polymères et d'un allongement des chaînes.

Les contre-ions chargés positivement écrantent les interactions entre les monomères chargés négativement, mais la réduction d'entropie due à leur présence dans un faible volume occupé par les brosses de polymères doit être compensé par un allongement des chaînes de polyélectrolytes. L'équilibre entre l'entropie, les interactions coulombiennes et l'élasticité de la chaîne est complexe et est difficile à décrire avec les modèles prédictifs utilisés pour analyser les polyélectrolytes.

Pour mesurer l'allongement des chaînes de polymères, nous avons calculé la hauteur moyenne de la brosse de polymère  $\langle z_m \rangle$  et de la couche de contre-ions  $\langle z_{ci} \rangle$  à partir de la définition de Grest [136] appelée premier moment des profils de densité. Les relations utilisées sont les suivantes :

$$\langle z_m \rangle = 2 \frac{\int_{-L_z/2}^{L_z/2} z \rho_m(z) dz}{\int_{-L_z/2}^{L_z/2} \rho_m(z) dz}, \quad \langle z_{ci} \rangle = 2 \frac{\int_{-L_z/2}^{L_z/2} z \rho_{ci}(z) dz}{\int_{-L_z/2}^{L_z/2} \rho_{ci}(z) dz}, \quad (4.1)$$

où  $\rho_m(z)$  et  $\rho_{ci}(z)$  sont les densités locales des monomères et des contre-ions.

Le facteur 2 devant les équations prend en compte le fait que la hauteur de la brosse est le double du premier moment.

Les différentes hauteurs de brosses calculées sont reportées dans le tableau 4.3.2 ainsi que la distance moyenne entre les monomères reliés  $\langle b \rangle$ . Le tableau met en évidence que la brosse de polyélectrolytes peut s'allonger de 40% lorsque la fraction de charge est  $f = 0,5$  et de près de 70% lorsque la brosse est complètement chargée. Cette élongation est en partie causée par l'augmentation de la distance  $\langle b \rangle$  entre les monomères, rendue possible par le potentiel utilisé pour modéliser la liaison entre les particules (équation 3.7). Mais l'élongation des chaînes de polymères est principalement due à la présence des forces de répulsion électrostatiques entre les monomères qui causent l'extension des chaînes suivant la direction  $z$ . Pour le système de brosses de polyélectrolytes complètement chargées, une hauteur de  $19 r_c$  traduit une extension de 87% par rapport à la longueur maximale entre les extrémités qui est définie par  $N_b \langle b \rangle = 22 r_c$  pour une chaîne totale étendue.

Fraction de charge	Méthode	$\langle z_m \rangle$	$\langle z_{ci} \rangle$	$\langle b \rangle$
Brosse neutre				
$f = 0$		11,0		0,97
Polyélectrolytes				
$f = 0,5$	PPPM	15,1	16,0	1,05
$f = 0,5$	EW3DC	15,1	16,1	1,06
$f = 1,0$	PPPM	18,9	18,9	1,14
$f = 1,0$	EW3DC	19,0	19,1	1,15

TABLE 4.3 – Hauteur de la brosse de polymères  $\langle z_m \rangle$ , hauteur des contre-ions  $\langle z_{ci} \rangle$  et distance moyenne monomère-monomère  $\langle b \rangle$ . Les hauteurs sont calculées à partir des profils de densités (figure 4.7a et 4.7b.)

La figure 4.7b représente les profils de densité des monomères et des contre-ions du système avec  $f = 1,0$  simulé avec la méthode EW3DC. Nous constatons que les deux profils sont très proches, indiquant que les contre-ions sont majoritairement

confinés dans la brosse. Comme attendu, la hauteur de la brosse de polymère est très proche de la hauteur de la brosse de polyélectrolyte. Pour une fraction de charge de  $f = 1,0$ , la fraction de contre-ions confinée  $f_{ic}$  est proche de 100% et s'établit à 94% lorsque  $f = 0,5$ .

Il est également important de vérifier l'électroneutralité locale du système suivant l'axe  $z$ . A cet effet, la somme des charges suivant la direction  $z$  est donnée par la figure 4.7c pour les systèmes ayant une fraction de charge  $f = 1,0$ . Nous constatons que l'électroneutralité locale est globalement satisfaite dans le système à l'exception de deux zones, et ce pour les deux méthodes de calcul des interactions électrostatiques. La première, lorsque  $20 < z < 25$ , est due à la structuration des brosses de polymères en raison du greffage sur la surface. La deuxième, lorsque  $-10 < z < 10$ , est causé par les contre-ions qui s'échappent de la brosse de polymère. Ce phénomène entraîne la formation d'un moment dipolaire, déjà constaté en simulation moléculaire [19, 23].

La fonction de distribution des paires monomère-contre-ions  $\rho(r)$ , où  $r$  est la distance entre un monomère et le contre-ion le plus proche, est présentée en figure 4.8a. Cette distribution est normée afin que  $2\pi \int_0^\infty r p(r) dr = 1$ . Les distributions sont identiques pour les deux méthodes EW3DC et PPPM, et l'allure de la distribution est fortement modifiée par la fraction de charge des polyélectrolytes. La distribution est centrée à  $0,6 r_c$  lorsque  $f = 1,0$  et à  $0,7 r_c$  lorsque  $f = 0,5$ . Ces distributions sont en accord avec le comportement attendu. En effet, lorsque le polyélectrolyte est totalement chargé, les interactions électrostatiques à l'intérieur de la brosse sont plus fortes et les contre-ions restent confinés à l'intérieur de la brosse. Nous constatons également une forte corrélation entre les monomères chargés et les contre-ions. Nous pouvons donc supposer que la distribution des contre-ions n'est pas complètement homogène au sein de la brosse de polymères, cette conclusion s'éloigne des conclusions de Pincus [5] qui considère que les contre-ions forment un gaz idéal.

La figure 4.8b montre la distribution des distances entre monomères reliés et confirme l'augmentation de cette distance avec la fraction de charge. Nous constatons également un léger déplacement de la distribution vers les grandes distances de  $r$  avec l'augmentation de la fraction de charge. Il est important de noter que la distance entre monomères liés peut, dans le cas de chaînes complètement chargées, atteindre des valeurs jusqu'à 25% plus grandes que celles calculées pour un système neutre.

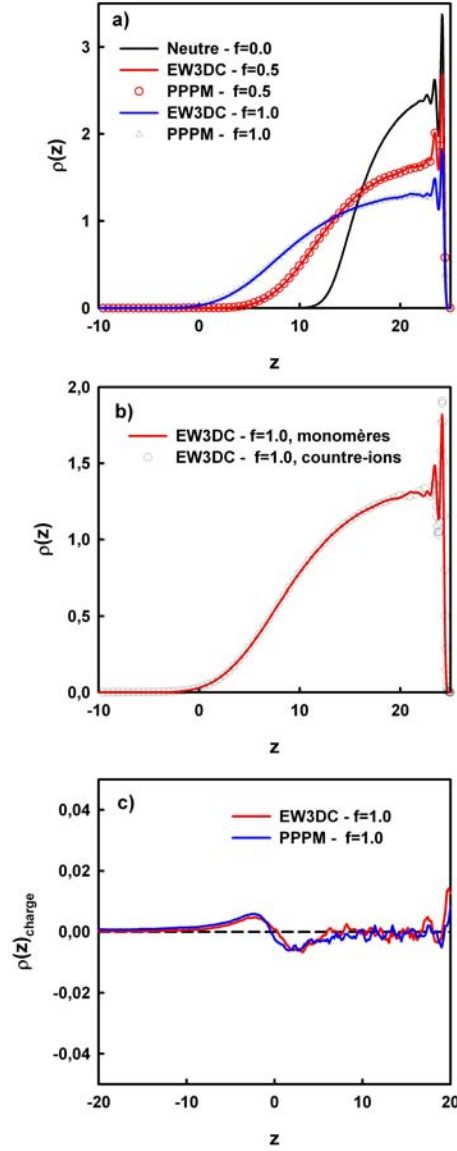


FIGURE 4.7 – (a) Profils de densité des brosses pour différentes fractions de charge; (b) profils de densité des monomères et des contre-ions pour  $f = 1,0$  et (c) profils de la charge locale calculés avec les méthodes EW3DC et PPPM pour  $f = 1,0$ .

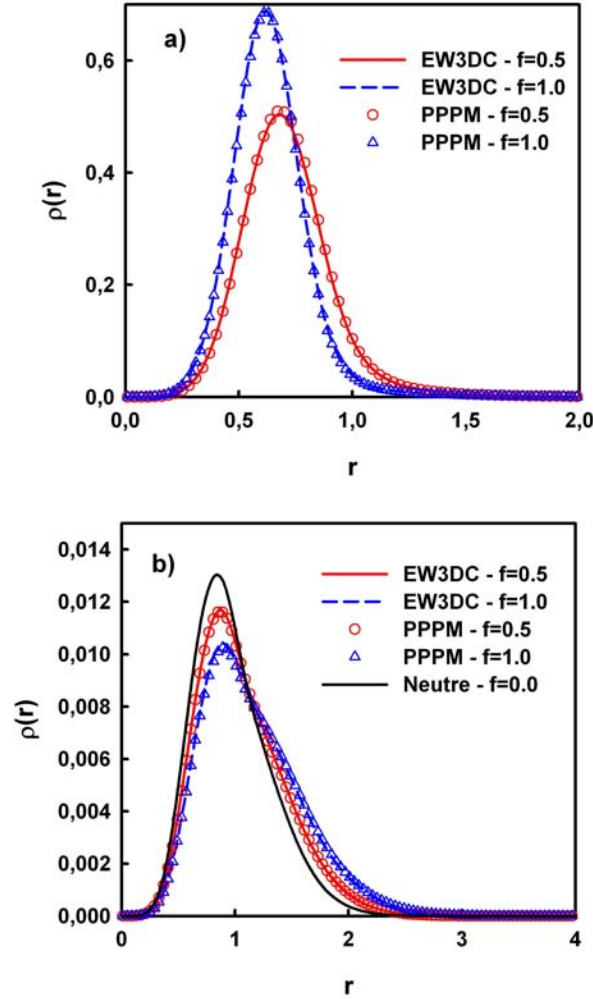


FIGURE 4.8 – Fonctions de distribution ion-polyélectrolyte calculées avec les méthodes EW3DC et PPPM pour  $f = 1$  et  $f = 0,5$  (a) et fonction de distribution monomères-monomères liés calculées pour tous les systèmes (b).

L'étude de ces deux propriétés structurales illustre assez clairement que la réduction d'entropie due à la condensation des contre-ions à l'intérieur de la brosse est compensée par l'allongement des chaînes de polymères.

### 4.3.3 Equilibre thermodynamique

Dans un premier temps, nous allons nous concentrer sur l'étude de l'équilibre mécanique du système de brosse de polyélectrolytes complètement chargée ( $f = 1,0$ ).

La figure 4.9 présente les composantes du tenseur de température pour une brosse de PELs totalement chargée simulée avec la méthode EW3DC. Nous constatons que le profil de température est plat, traduisant un équilibre thermique respecté et la température moyenne calculée est de  $0,99 \pm 0,01$  pour une température fixée à 1,0 en unités réduites. Les profils de température de tous les systèmes de brosses de PELs présentent les mêmes caractéristiques nous permettant d'affirmer que l'équilibre thermique est respecté pour les tous systèmes de brosses de PELs simulés.

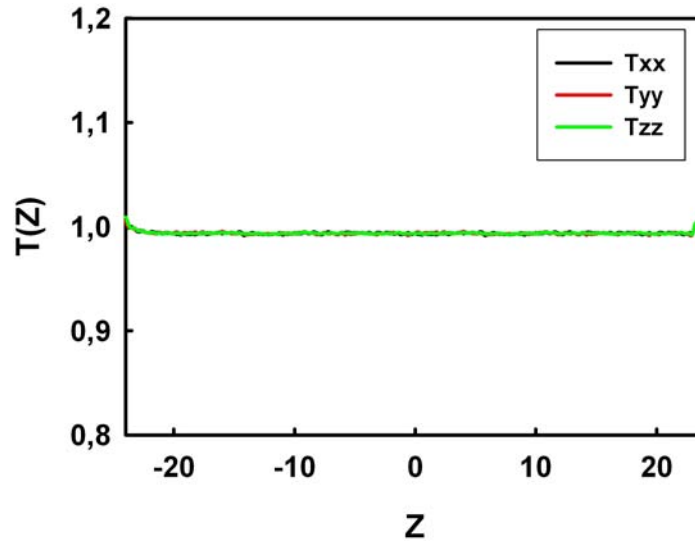


FIGURE 4.9 – Profils des composantes du tenseur de température pour le système avec  $f = 1,0$  simulé avec la méthode EW3DC.

La figure 4.10a présente la composante normale de la pression totale  $P_{zz}$  suivant la direction  $z$  lorsque les interactions électrostatiques sont calculées avec les définitions IK et MOP pour la méthode EW3DC. Nous constatons que les deux définitions donnent un résultat identique. La figure 4.10d compare les profils de pression totale calculés avec la définition MOP pour les méthodes EW3DC et PPPM. Les profils



sont plats pour les deux méthodes et la valeur moyenne de la pression est identique à  $23,8 \pm 0,1$  unités réduites. L'équilibre mécanique d'un système chargé est donc assuré en dynamique des particules dissipatives.

La figure 4.10b montre les profils de la composante configurationnelle (en rouge, axe de gauche), de la composante électrostatique (en bleu, axe de droite) ainsi que la somme de toutes les composantes (en noir, axe de gauche) pour la méthode EW3DC. La figure 4.10e présente ces trois profils pour la méthode PPPM. Si le profil de pression total est plat pour les deux méthodes de calcul des interactions électrostatiques, le profil de pression configurationnelle présente une légère contribution positive au niveau de la brosse de polymères. Cette contribution est exactement compensée par la contribution négative de la pression électrostatique.

Le phénomène est commun aux deux méthodes EW3DC et PPPM (figure 4.10c) mais le profil de pression électrostatique ainsi que sa valeur moyenne diffèrent légèrement entre les deux méthodes. Pour la méthode EW3DC la pression électrostatique moyenne est de  $-0,040 \pm 0,001$  alors qu'elle est de  $-0,024 \pm 0,001$  unités réduites pour la méthode PPPM. Cette différence entre les méthodes s'explique par la nature de la force électrostatique calculée (figure 4.4). En effet, les forces électrostatiques sont plus fortes à courtes distances lorsqu'elles sont évaluées avec la méthode EW3DC [43].

La figure 4.10c détaille également la composante de la pression électrostatique en contributions dues à l'espace réel  $p^{E,R}$  et à l'espace réciproque  $p^{E,K}$ . Il apparaît que la composante due à l'espace réel  $p^{E,R} = -0,037 \pm 0,001$  est dix fois supérieure à celle de l'espace réciproque  $p^{E,K} = -0,003 \pm 0,001$ . De plus, la contribution due à l'espace réel disparaît à partir d'une distance du mur de  $d = 25$  alors que la contribution de l'espace réciproque augmente à partir de  $d = 25$  avant de disparaître lorsque  $d = 40$  (voir détails des profils en figure 4.11a). En confrontant ces résultats aux profils de densité des brosses de polymères et de leur contre-ions (figure 4.11a et 4.11b), nous pouvons conclure que la contribution due à l'espace réel  $P^{E,R}$  est directement reliée à la distribution des polyélectrolytes et de leur contre-ions. La contribution due à l'espace réciproque est quant à elle directement affectée par le moment dipolaire qui se crée à l'extrémité de la brosse. Ce moment dipolaire, représenté sur la figure 4.11c, met en évidence la capacité des contre-ions à s'échapper de la brosse de polyélectrolyte durant la simulation.

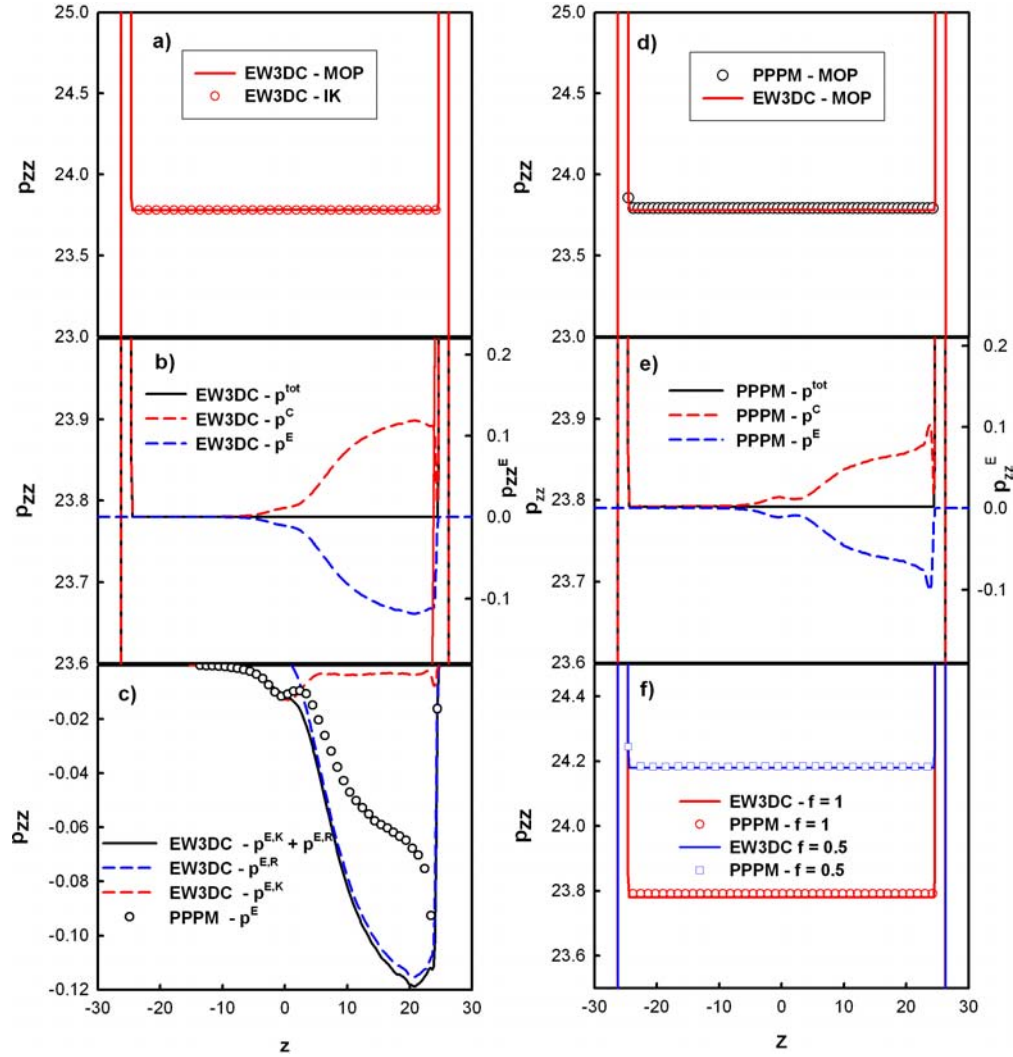


FIGURE 4.10 – Profils de pression calculés avec la définition MOP pour les systèmes de brosses de polyélectrolytes totalement chargées : (a) composante configurationnelle avec la définition IK pour la méthode EW3DC et (d) pour les méthodes EW3DC et PPPM, composantes configurationnelle et électrostatique totale pour (b) la méthode EW3DC et (e) PPPM, (c) détails des contributions électrostatiques pour les méthodes EW3DC et PPPM, et (f) pression totale pour deux fractions de charge  $f$ .

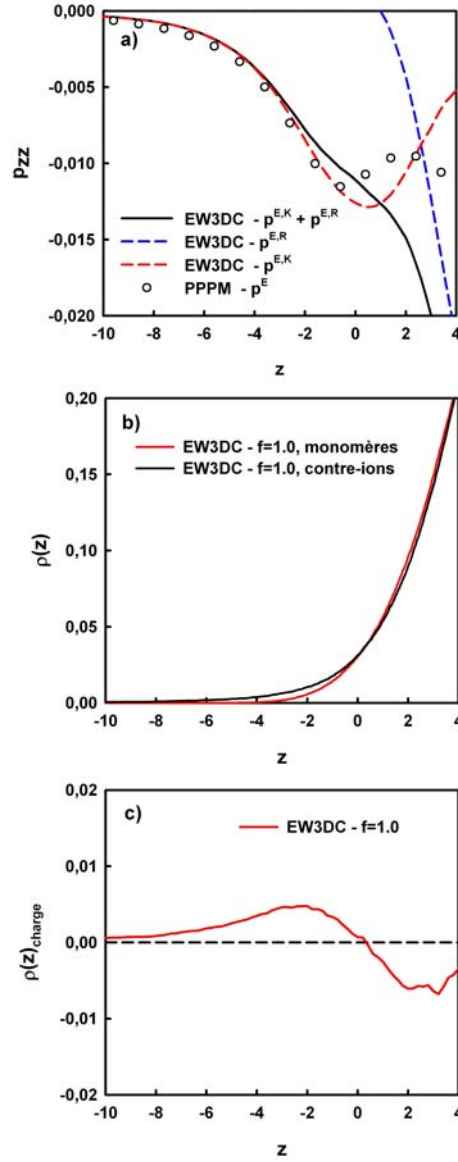


FIGURE 4.11 – (a) Détails des composantes électrostatiques du profil de pression d’une brosse de PELs totalement chargée, (b) détails des profils de densité des monomères et des contre-ions pour  $f = 1,0$  et (c) du profil de la charge locale.

L'analyse détaillée des profils de densité des monomères et des contre-ions (figure 4.11b) lorsque  $-10 < z < 4$  montre que les contre-ions ont la possibilité de s'échapper de la brosse jusqu'à une distance  $d = 5$  unités réduites. L'intégration des profils de densité prouve que l'espace délimité par  $z < 0$  est occupé en moyenne durant la simulation par 7 contre-ions et 4 monomères. Cette différence de seulement 3 particules chargées dans cette espace explique l'allure du profil de charge local (figure 4.11c) et l'existence d'un moment dipolaire dans notre système. Il est néanmoins très important de noter que seulement 3 contre-ions occupent l'espace délimité par  $z < 0$  alors que 2160 contre ions sont présents dans le système. L'hypothèse d'un régime osmotique [77], où les contre-ions sont en grande majorité confinés dans la brosse est donc respecté.

L'espace réciproque étant utilisé pour sommer les interactions électrostatiques à longues distances, on peut supposer que ces interactions sont plus fortes lorsque les contre-ions s'échappent de la brosse de polyélectrolytes. Ces différents résultats expliquent la forme du profil de pression électrostatique qui semble se décomposer en deux parties : la première étant due aux interactions à courtes distances entre les polyélectrolytes et les contre-ions à l'intérieur de la brosse (lorsque  $0 < z < 25$ ), la deuxième étant principalement due aux interactions à longue distance entre les contre-ions qui s'éloignent de la brosse et l'extrémité du polyélectrolyte (lorsque  $0 < z < 25$ ). Il est intéressant de noter que la forme du profil de pression électrostatique est commune aux deux méthodes EW3DC et PPPM, et que les hypothèses suggérées par l'analyse des composantes de pression de la méthode EW3DC s'appliquent à la méthode PPPM.

Pour terminer l'étude de l'équilibre mécanique des systèmes de brosses de polyélectrolytes, nous avons comparé le profil de pression totale pour différentes fractions de charge :  $f = 1,0$  et  $f = 0,5$ . La figure 4.10f montre que la pression totale du système augmente d'environ 2% soit 0,4 unités réduites lorsque la fraction de charge passe de  $f = 0,5$  à  $f = 1,0$ . Cette augmentation n'est pas directement due à l'augmentation de la pression électrostatique  $p^E$  car cette dernière demeure très faible. En effet, la pression électrostatique  $p^E$  calculée avec la méthode EW3DC est de  $-0,025 \pm 0,001$  unités réduites lorsque  $f = 0,5$  et de  $-0,040 \pm 0,001$  pour  $f = 1,0$ . Pour la méthode PPPM, l'écart entre les pressions électrostatiques est encore plus faible (figure 4.12),  $-0,019 \pm 0,001$  unités réduites lorsque  $f = 0,5$  et  $-0,024 \pm 0,001$  pour  $f = 1,0$ .

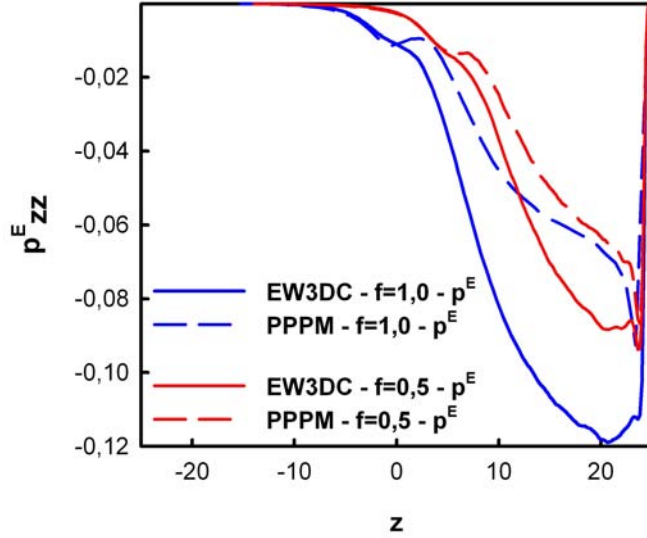


FIGURE 4.12 – Profils de pression électrostatique pour les différents systèmes de PELs simulés.

Comme nous l'avons expliqué précédemment, la contribution des forces électrostatiques est relativement faible en comparaison de la contribution de la force configurationnelle, mais les interactions électrostatiques entraînent un allongement des chaînes de polymères et un réarrangement du système. Ce phénomène peut expliquer la variation de pression totale du système. De plus, si la pression électrostatique  $p^E$  totale est relativement faible, la décomposition de cette pression en composante monomère-monomère  $p_{mm}$ , contre-ion-contre-ion  $p_{cc}$  et contre-ion-monomère  $p_{cm}$  permet de comprendre la nature complexe du système. En effet, lorsque la méthode EW3DC est utilisée,  $p_{mm} = 0,831$ ,  $p_{cc} = 0,836$  et  $p_{cm} = -1,692$  unités réduites pour  $f = 0,5$  alors que  $p_{mm} = 2,717$ ,  $p_{cc} = 2,720$  et  $p_{cm} = -5,477$  pour  $f = 1,0$ . La résultante de ces contributions est très faible mais l'analyse des différentes composantes permet d'expliquer pourquoi les interactions électrostatiques sont très importantes dans la structuration de notre système et dans le calcul des propriétés d'équilibre.

### 4.3.4 Longueurs caractéristiques

La longueur de Bjerrum donnée par  $\lambda_B = e^2/(4\pi k_B T \epsilon_0 \epsilon_r)$  caractérise la longueur à laquelle l'interaction électrostatique est égale à l'énergie thermique  $k_B T$ . D'après les paramètres utilisés lors de ces travaux, la longueur de Bjerrum est égale à  $1,11 r_c = 7,16 \text{ \AA}$ . Le rapport de Manning [55, 56, 57], qui est sans dimension, est défini par  $\lambda_B / \langle b \rangle$  où  $\langle b \rangle$  est la distance moyenne entre les monomères reliés. En théorie, la condensation des contre-ions apparaît lorsque  $\lambda_B / \langle b \rangle = 1$ . Les valeurs calculées de  $\langle b \rangle$  donnent un rapport de Manning très proche de 1, ce résultat est tout à fait compatible avec les résultats obtenus lors de nos simulations.

La longueur de Debye est définie par  $\lambda_D = 1/(4\pi\lambda_B c_{ci})^{1/2}$  où  $c_{ci}$  peut être estimée par la densité moyenne des contre-ions dans la brosse de polymères. Ce paramètre définit la longueur sur laquelle les ions présents en solution font écran au champ électrique. La longueur de Debye  $\lambda_D$  est égale à  $0,23 r_c$  lorsque  $f = 0,5$  et  $0,26 r_c$  lorsque  $f = 1,0$ . Cette valeur est inférieure à la longueur d'une liaison, ce qui peut expliquer la condensation des contre-ions dans la brosse de polymères.

Le choix des paramètres utilisés lors de ces travaux nous a permis de reproduire le comportement de brosses de polyélectrolytes fortement chargées et allongées. Le comportement de tels systèmes est caractérisé par le régime osmotique non linéaire [77] largement étudié en simulation moléculaire [19, 23, 25].

Un autre paramètre est utilisé pour étudier le comportement des polyélectrolytes, il s'agit de la longueur de Gouy-Chapman donnée par  $\lambda_{GC} = 1/(2\pi\lambda_B N f \rho_a)$  où  $N$  est le nombre de monomères et  $\rho_a$  la densité de greffage. Cette longueur caractérise la distance à laquelle les contre-ions sont en interaction avec une surface chargée de densité  $efN\rho_a$  [5]. Pour une brosse totalement chargée, la longueur de Gouy-Chapman est de l'ordre de  $0,015 r_c = 0,1 \text{ \AA}$  et peut atteindre  $0,15 r_c = 1 \text{ \AA}$  pour de forte densité de greffage. Dans le régime osmotique non linéaire, la hauteur  $H$  de la couche de contre-ions est égale à la hauteur de la brosse plus  $3\lambda_{GC}/2$ . La faible valeur de  $\lambda_{GC}$  traduit que la hauteur de la brosse et de la couche de contre-ions sont quasiment égales et que les ions sont en majorité confinés dans la brosse de polyélectrolytes.

## 4.4 Temps de calcul

Comme nous venons de le voir, le choix de la méthode de calcul des interactions électrostatiques ne modifie pas les propriétés structurales et les équilibres thermodynamiques des systèmes de brosses de polymères. Pour la suite de nos travaux, il semblait important de privilégier l'une des deux méthodes.

Les méthodes de calcul des interactions électrostatiques nécessitent d'important temps de calcul. Il est également reconnu que les méthodes qui se basent sur la sommation d'Ewald sont globalement plus coûteuses en temps de calcul que les méthodes de résolution du champ électrostatique [91]. C'est pour cela qu'il était important de comparer le temps de calcul entre les deux méthodes implémentées pour nos calculs.

Nous avons, à cet effet, simulé un électrolyte confiné entre deux surfaces afin de mesurer l'augmentation du temps de calcul causée par l'évaluation des interactions électrostatiques. Différents systèmes d'électrolytes ont été simulés, chaque système est composé de  $N/2$  particules chargées positivement  $+e$  et autant chargées négativement  $-e$ . Le nombre total d'ions  $N$  varie de 200 à 4000. L'électrolyte est confiné entre deux surfaces composées de trois couches de particules, chaque couche est composée de  $27 \times 12$  particules formant un réseau hexagonal compact. Les dimensions de la boîte de simulation sont  $L_x = 16,7$ ;  $L_y = 6,4$  et  $L_z = 152,0$  et la distance entre les surfaces est fixée à  $h = 50$  unités réduites. Le nombre de particules de solvant est fixé afin que la densité locale du système soit de  $\rho = 3,0$ . Le pas d'intégration est fixé à  $\delta t = 0,06\tau$  et chaque simulation se compose d'une phase d'équilibration de 100000 pas suivie d'une acquisition de 300000 pas. Les conditions périodiques sont appliquées dans les trois dimensions et la boîte de simulation a été allongée suivant l'axe  $z$  par ajout de vide. Le nombre de vecteurs utilisés pour le calcul des interactions électrostatiques dans l'espace réciproque avec la méthode EW3DC a été fixé à  $\mathbf{h}_x^{\max} = 9$ ,  $\mathbf{h}_y^{\max} = 3$  et  $\mathbf{h}_z^{\max} = 75$ .

Les temps de calcul moyens des interactions électrostatiques pour un pas de simulation sont présentés dans le tableau 4.4. La figure 4.13a illustre bien la différence entre ces différents temps de calcul pour les systèmes simulés. En effet, l'algorithme de la méthode EW3DC admet une complexité proportionnelle au nombre de particules chargées  $N$  qui est de  $O(N^3/2)$  alors que la méthode PPPM admet une complexité de  $O(N \log N)$  [91, 137]. Nos résultats correspondent assez fidèlement aux complexités

$N$	$PPPM$	$EW3DC$	$EW3DC_R$	$EW3DC_K$
200	78	106	5	97
400	83	196	18	175
800	96	405	67	334
1000	103	522	104	415
2000	133	1232	410	819
3000	163	2125	920	1294
4000	193	3220	1635	1583

TABLE 4.4 – Temps de calcul moyen (en ms) des interactions électrostatiques pour un pas de simulation d’un système de  $N$  ions. Le temps de calcul des interactions avec la méthode EW3DC est décomposé en contributions de l’espace réel  $EW3DC_R$  et de l’espace réciproque  $EW3DC_K$ .

théoriques de ces algorithmes.

Le temps de calcul de la méthode EW3DC a également été décomposé en deux parties : le temps de calcul nécessaire à l’évaluation des interactions dans l’espace réel et dans l’espace réciproque (figure 4.13b). Nos résultats correspondent aux complexités théoriques de l’algorithme d’une sommation d’Ewald classique :  $O(N^2)$  pour l’espace réel et  $O(N)$  pour l’espace réciproque [91, 137].

Nous pouvons tout d’abord noter que l’approximation que nous avons utilisée pour simuler un système non périodique suivant une direction n’influe pas de manière significative sur le temps de calcul par rapport aux méthodes en trois dimensions. De plus, nos résultats correspondent assez fidèlement aux complexités attendues pour ces différents algorithmes ; les paramètres utilisés ne peuvent que difficilement être optimisés pour diminuer le temps de calcul.

Nos résultats montrent que pour un système comportant 4000 ions, le temps de calcul de la méthode EW3DC est de 3,2 secondes par pas alors qu’il n’excède pas 0,2 secondes pour la méthode PPPM. Pour ce système de 4000 ions, approximativement



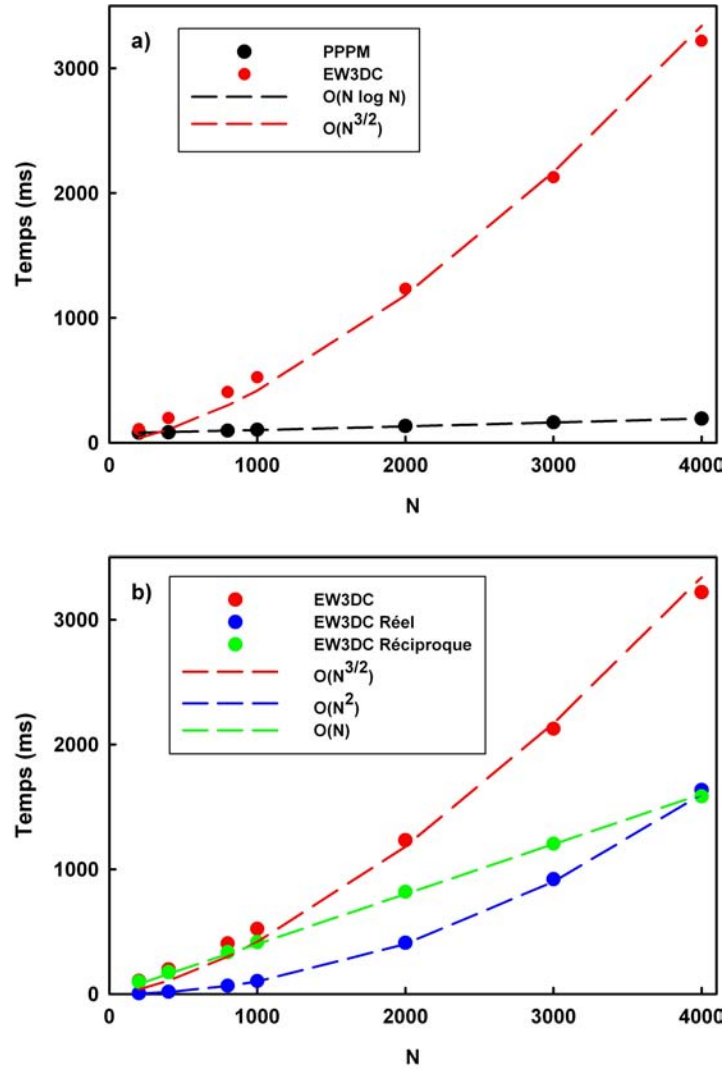


FIGURE 4.13 – Temps de calcul moyen (en ms) des interactions électrostatiques pour un pas de simulation d'un système de  $N$  ions avec les méthodes EW3DC et PPPM (a). Décomposition en contributions de l'espace réel  $EW3DC_R$  et de l'espace réciproque  $EW3DC_K$  pour la méthode EW3DC (b). Les complexités théoriques des algorithmes sont représentées par les courbes en pointillées.

le nombre de particules chargées présentes dans un système de brosses de polyélectrolytes (voir tableau 4.2), la méthode PPPM est donc près de 17 fois plus rapide que la méthode EW3DC. Le rapport que nous avons obtenu pour ce système est très proche du rapport théorique  $O(N^{3/2})/O(N \log N)$  attendu qui est de 17,5 lorsque  $N = 4000$ . Ce résultat est très important car l'utilisation de la méthode EW3DC sur nos systèmes va entraîner plusieurs dizaines de jours de calculs supplémentaires.

Une autre méthode théoriquement moins coûteuse en temps de calcul existe pour évaluer les interactions électrostatiques. Il s'agit de la méthode "Fast Multipole Moment" (FMM) développée par Greengard et Rokhlin [138, 139], qui permet d'évaluer les interactions à longue distance grâce à un développement en série du potentiel. La technique est considérée comme performante car sa complexité peut atteindre  $O(N)$ . La méthode a été modifiée par Shimada *et al.* [140, 141] pour être utilisée avec la méthode PPPM. Cependant, le temps nécessaire aux calculs des interactions électrostatiques étant relativement faible avec la méthode PPPM (de l'ordre de 0,2 s par pas) il semblait peu utile d'implémenter cette méthode.

La méthode PPPM est parfois considérée comme peu précise par certains auteurs [140] en comparaison de la sommation d'Ewald. Nous l'avons néanmoins privilégiée dans le reste de nos travaux en raison des résultats comparables que nous avons obtenus sur les systèmes tests de brosses de polymères et en raison des temps de calcul plus faibles qu'elle génère.

## 4.5 Conclusion

Nous avons montré dans ce chapitre que la méthode de dynamique des particules dissipatives pouvait s'appliquer à la simulation de systèmes denses chargés tels que des brosses de polyélectrolytes. Les deux méthodes d'évaluation des interactions électrostatiques implémentées (PPPM et EW3DC) donnent des résultats similaires lors du calcul des propriétés structurales de ces systèmes.

De plus, les interactions électrostatiques ont été implémentées dans le calcul du tenseur de pression suivant deux définitions (IK et MOP) et nous avons mis en évidence les conditions d'équilibre mécanique. Nous avons également démontré que ces méthodes peuvent être mises en oeuvre sur des systèmes non périodiques suivant une

dimension grâce à l'utilisation de l'approximation de *supercell*. Nous notons aussi que cette approximation n'engendre pas de temps de calcul supplémentaires lors de nos calculs. Nous avons également démontré tout l'intérêt de la méthode PPPM quant au gain en temps de calcul, très important lors de la simulation de systèmes densément chargés. En conséquence, c'est cette méthode que nous allons utiliser dans la suite de nos travaux.

Ce chapitre consacré à l'étude de brosses de polyélectrolytes densément greffées dans le régime osmotique non linéaire a permis de mettre en évidence les propriétés structurales de ces systèmes en fonction de la fraction de charge  $f$ . Nous avons montré que les brosses de polyélectrolytes s'étendent avec la fraction de charge et que la majorité des contre-ions restent confinés au sein de la brosse ( $h \approx H$ ). Le calcul des longueurs caractéristiques des polyélectrolytes a permis de confirmer les résultats de nos simulations et d'expliquer le confinement et la condensation des contre-ions. L'électroneutralité locale est respectée pour chaque système et nous avons constaté la présence d'un moment dipolaire dû aux contre-ions qui se trouvent à l'extrémité des chaînes de la brosse.

Ce chapitre a donc permis de valider notre modèle et l'implémentation des interactions électrostatiques lors de la simulation de brosses de polyélectrolytes. Ce travail préliminaire nous a conduit à l'étude des nombreux paramètres qui influencent le comportement des brosses de PELs dans le régime osmotique non linéaire.

## BROSSE DE POLYÉLECTROLYTES

Nous présentons dans ce chapitre les résultats obtenus lors de l'étude d'une monobrosse de polyélectrolytes dans le régime osmotique non linéaire. Ce régime, identifié grâce à la simulation moléculaire [22] et confirmé par des études expérimentales [77], est caractérisé par une évolution non négligeable de l'épaisseur des brosses de polyélectrolytes avec la densité de greffage. Afin d'étudier les propriétés structurales des brosses de polyélectrolytes dans ce régime, nous avons réalisé une étude systématique en fonction de la densité de greffage  $\rho_a$ , de la fraction de charge  $f$  et de la concentration en sel  $c_s$ .

Nos résultats ont été confrontés avec les travaux de Seidel et *et al.* [22, 23, 24, 77] réalisés principalement à l'aide d'un modèle moléculaire. Cette équipe, très dynamique dans l'étude des brosses de polyélectrolytes, a également proposé différentes lois d'échelle pour caractériser le comportement de ces systèmes. Notre objectif dans ce chapitre est de vérifier que la dynamique des particules dissipatives est apte à reproduire le comportement de monobrosses de polyélectrolytes dans ce régime particulier.

### 5.1 Définition du système

Les systèmes sont délimités par deux surfaces composées chacune par trois couches de particules (figure 5.1). Chaque couche est formée de  $27 \times 12$  particules formant un réseau hexagonal compact. Une des deux surfaces a été greffée aléatoirement avec  $N_p$  chaînes de polymères à l'aide du potentiel harmonique utilisé pour relier les

particules entre elles (équation 3.7). Chaque chaîne est composée de  $N$  particules de polymères. Pour une fraction de charge donnée, nous avons placé aléatoirement  $N_c = fN$  monomères chargés sur chaque chaîne de polymère. Chaque chaîne présente donc une distribution de charge différente. Afin d'assurer l'électroneutralité du système,  $N_{ci} = f \times N_p \times N$  contre-ions sont ajoutés. Les interactions électrostatiques ont été évaluées avec la méthode PPPM. Le nombre de particules de solvant  $N_s$  est ajusté afin que la densité en unités réduites soit  $\rho = 3,0$ . Les dimensions du système sont  $L_x = 16,7$ ,  $L_y = 6,4$  et  $L_z = 50$ . La boîte de simulation a été allongée suivant l'axe  $z$  et la hauteur de la boîte de simulation a été fixée à  $L'_z = 152$ , pour que le volume de l'espace vide soit le double de l'espace occupé par le système. Le paramètre  $a_{ij}$  a été fixé à 25 pour toutes les interactions, ce qui revient à utiliser un solvant athermique. Le pas d'intégration est de  $\delta t = 0,06\tau$  et chaque simulation se compose de 100000 pas d'équilibration et de 300000 pas d'acquisition.

## 5.2 Densité de greffage

Dans un premier temps, nous avons étudié l'effet de la densité de greffage  $\rho_a$  sur des brosses de polyélectrolytes complètement chargées  $f = 1,0$  composées de  $N = 20$  et  $N = 30$  monomères. Nous avons également analysé le comportement de brosses formées par  $N = 20$  monomères pour des fractions de charge de  $f = 0,5$  et  $f = 0$ . Les différentes densités de greffage  $\rho_a$ , taux de greffage  $s$ , nombres de particules de solvant  $N_s$ , contre-ions  $N_{ci}$  et chaînes de polymères  $N_p$  sont détaillés dans les tableaux 5.1 et 5.2.

La figure 5.1 présente deux configurations du système de brosse de polyélectrolytes pour deux densités de greffage. Nous pouvons constater que, quelle que soit la densité de greffage, les deux systèmes présentent deux caractéristiques communes. Les chaînes sont fortement étendues dans la direction perpendiculaire à la surface de greffage et la majorité des contre-ions sont confinés dans la brosse. Ces deux résultats vont être discutés plus précisément dans la suite de cette section.

La figure 5.2 donne les profils de densité du solvant, des monomères et des contre-ions pour une brosse densément greffée ( $\rho_a = 1,01$ ) et totalement chargée. Premièrement, nous constatons que le profil de densité des contre-ions est identique à celui des monomères, traduisant un important confinement des contre-ions dans la brosse.

$s$	$\rho_a$	$N_p$	$N_s$	$N_{ci}$	$\langle b \rangle$	$\langle z_m \rangle$	$\langle z_{ci} \rangle$
$N = 20$							
0,33	1,01	108	11703	2160	1,14	19,3	19,4
0,25	0,76	81	12783	1620	1,11	17,7	17,9
0,20	0,61	65	13423	1300	1,09	16,7	16,8
0,17	0,51	54	13863	1080	1,08	16,0	16,2
0,14	0,43	46	14183	920	1,08	15,6	15,8
0,13	0,38	41	14383	820	1,07	15,5	15,6
0,05	0,15	16	15383	320	1,06	14,0	14,3
0,033	0,10	11	15583	220	1,06	13,9	14,1
0,025	0,07	8	15703	160	1,07	13,5	13,7
0,020	0,06	6	15783	120	1,07	13,2	13,3
$N = 30$							
0,33	1,01	108	9543	3240	1,15	28,1	28,2
0,25	0,76	81	11163	2430	1,11	25,5	25,7
0,20	0,61	65	12123	1950	1,09	24,0	24,2
0,17	0,51	54	12783	1620	1,09	23,1	23,3
0,14	0,43	46	13263	1380	1,08	22,3	22,4
0,13	0,38	41	13563	1230	1,07	21,9	22,1
0,05	0,15	16	15063	480	1,06	19,5	19,7
0,033	0,10	11	15363	330	1,06	19,4	19,7
0,025	0,07	8	15543	240	1,06	19,0	19,3
0,020	0,06	6	15663	180	1,06	18,6	18,8

TABLE 5.1 – Hauteur moyenne de la brosse de PELs  $\langle z_m \rangle$ , de la couche de contre-ions  $\langle z_{ci} \rangle$  et distance moyenne entre les monomères  $\langle b \rangle$  pour différentes densités de greffage  $\rho_a$  et nombre de monomères  $N$  pour des brosses totalement chargées  $f = 1,0$ . Le nombre de chaînes  $N_p$ , de particules de solvant  $N_s$ , de contre-ions  $N_{ci}$  et le taux de greffage  $s$  sont également précisés.

Le profil de densité du solvant épouse bien les profils des deux autres espèces et donne un profil de densité total constant de valeur moyenne  $\rho = 3,01 \pm 0,02$  unités

$s$	$\rho_a$	$N_p$	$N_s$	$N_{ci}$	$\langle b \rangle$	$\langle z_m \rangle$	$\langle z_{ci} \rangle$
$f = 0,5$							
0,33	1,01	108	12783	1080	1,06	15,5	15,8
0,25	0,76	81	13593	810	1,03	14,2	14,5
0,20	0,61	65	14073	650	1,02	13,4	13,7
0,14	0,43	46	14643	460	1,01	12,4	12,8
0,10	0,30	32	15063	410	1,00	11,9	12,3
0,03	0,10	11	15693	110	0,99	10,4	10,9
0,02	0,06	6	15843	60	0,98	10,3	10,8
$f = 0$							
0,33	1,01	108	13863	-	0,98	11,3	-
0,25	0,76	81	14403	-	0,96	10,3	-
0,20	0,61	65	14723	-	0,96	9,5	-
0,14	0,43	46	15103	-	0,95	8,9	-
0,10	0,30	41	15383	-	0,95	8,2	-
0,03	0,10	32	15803	-	0,94	6,4	-
0,02	0,06	6	15903	-	0,94	6,2	-

TABLE 5.2 – Hauteur moyenne de la brosse de polyélectrolytes  $\langle z_m \rangle$ , de la couche de contre-ions  $\langle z_{ci} \rangle$  et distance moyenne entre les monomères liés  $\langle b \rangle$  pour différentes densités de greffage  $\rho_a$  et fraction de charge  $f$  pour des chaînes de  $N = 20$  monomères. Le nombre de chaînes de PELs  $N_p$ , de particules de solvant  $N_s$ , de contre-ions  $N_{ci}$  et le taux de greffage  $s$  sont également précisés pour chaque système.

réduites. Nous observons une pénétration du solvant dans la brosse de PELs non négligeable. Cet aspect est important puisqu'il montre que la simulation explicite du solvant peut engendrer des propriétés différentes par rapport à une simulation où la

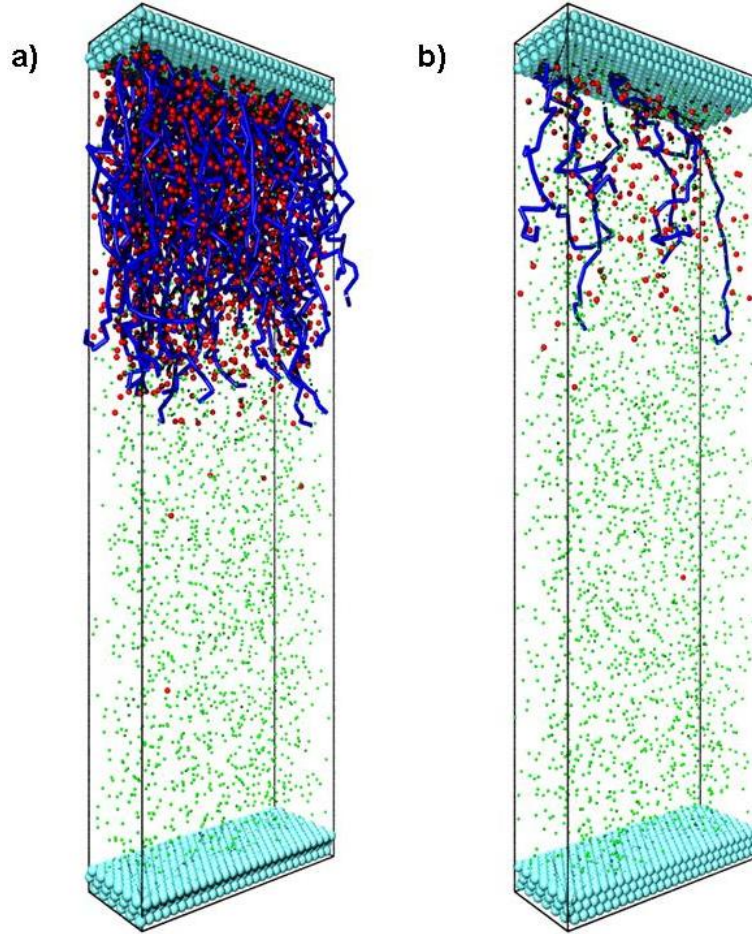


FIGURE 5.1 – Exemples de configurations du système complètement chargé pour deux densités de greffage : (a)  $\rho_a = 1,01$  et (b)  $\rho_a = 0,02$ . Les particules de solvant, les PELs et les contre-ions sont représentés respectivement en vert, bleu et rouge.

modélisation du solvant est implicite.

Les profils de densité des différents systèmes de brosses totalement chargées  $f = 1,0$  sont présentés sur la figure 5.3a. La figure 5.3b présente ces profils normalisés suivant la relation  $\int \rho(z) dz = N$ . Cette représentation permet de constater que la hauteur de la brosse de polymères augmente notablement avec la densité de greffage. La hauteur moyenne des brosses de polyélectrolytes  $\langle z_m \rangle$  et de la couche



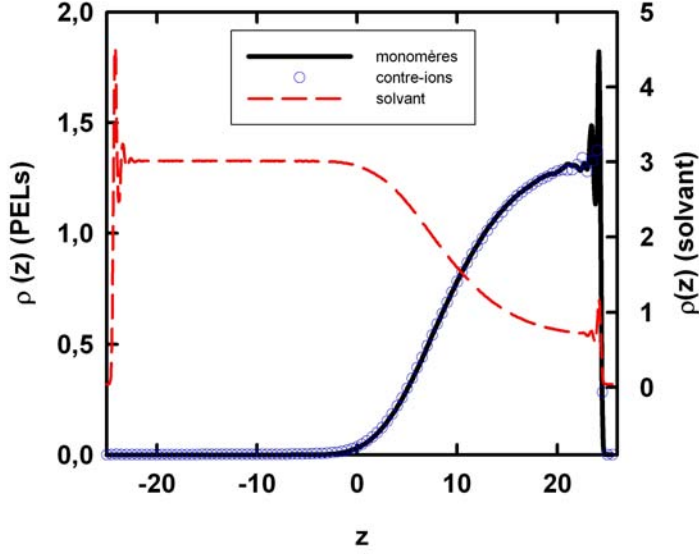


FIGURE 5.2 – Profils de densité d’une brosse densément greffée  $\rho_a = 1,01$  et complètement chargée  $f = 1,0$ .

de contre-ions  $\langle z_{ci} \rangle$  ont été calculées à partir de la relation (4.1) et sont répertoriées dans le tableau 5.1. Nous remarquons que, pour chaque système, les contre-ions sont majoritairement confinés dans la brosse, comme attendu pour une brosse de polyélectrolytes en régime osmotique non-linéaire. La distance moyenne entre les monomères liés  $\langle b \rangle$  diminue sensiblement avec la densité de greffage et ce pour tous les systèmes simulés. Nous constatons également que cette distance est également très sensible à la fraction de charge de la brosse de polyélectrolytes. En effet, les interactions répulsives, qu’elles soient stériques ou électrostatiques ont tendance à allonger les chaînes de polyélectrolytes.

Les profils de densité des brosses où  $N = 20$  et  $N = 30$  sont donnés sur la figure 5.3c en fonction de  $z/N$ . Cette représentation montre que les profils présentent les mêmes caractéristiques et que la structure des brosses de polymères est indépendante du nombre de monomères à partir de  $N = 20$ . Nous avons également vérifié que l’aspect des profils de densité des monomères est bien parabolique en représentant ces profils en fonction de  $(z/Nb)^2$  [28] (figure 5.3d). Nous pouvons remarquer que les profils sont paraboliques à l’exception de deux zones : une zone proche de la

surface de greffage où les monomères sont fortement structurés et une zone proche de l'extrémité des chaînes. La forme parabolique des profils n'est pas dépendante de la densité de greffage, de la fraction de charge ou de la longueur de la chaîne.

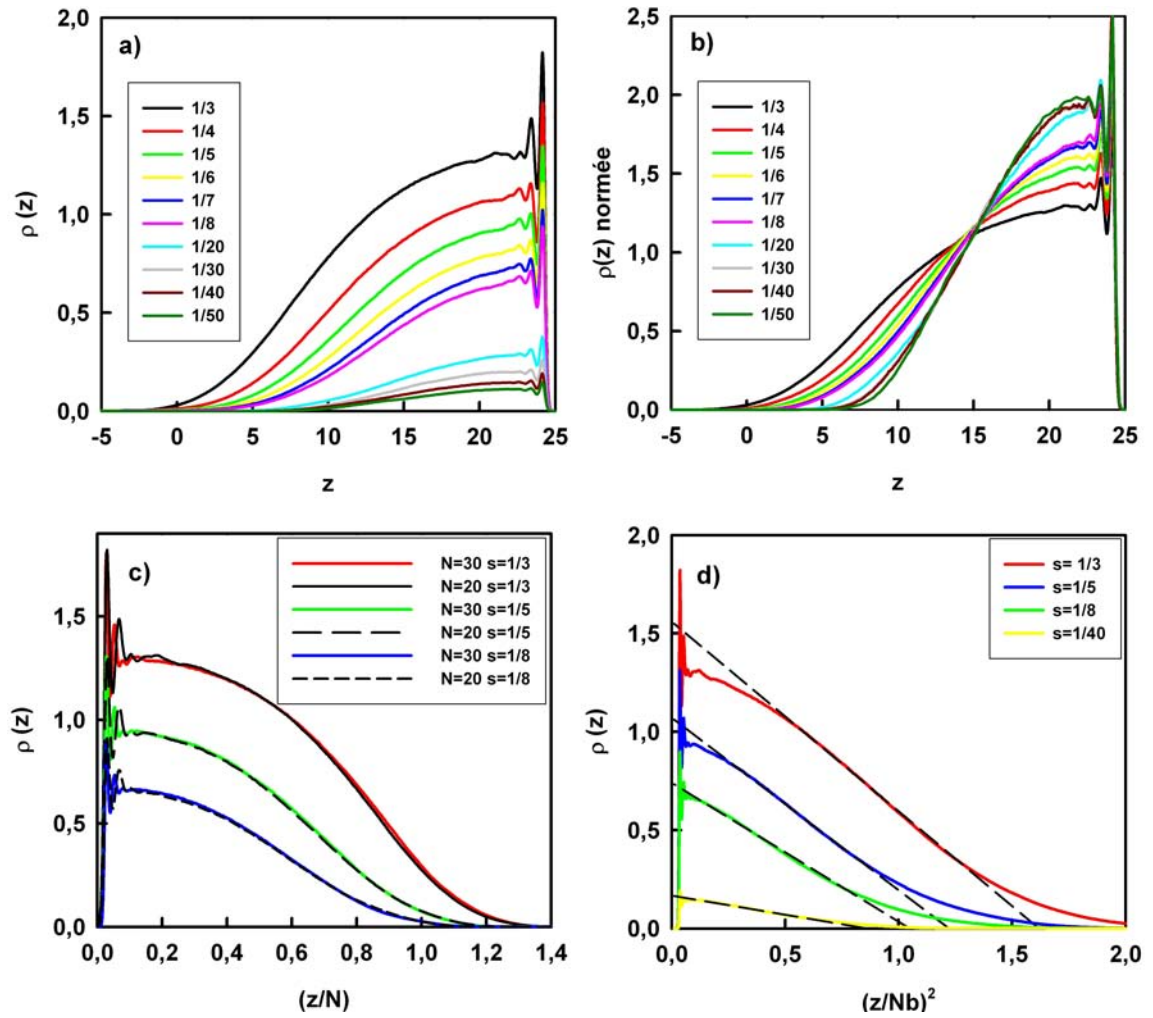


FIGURE 5.3 – Profils de densité des systèmes simulés : (a) brosses de PELs totalement chargées pour différents taux de greffage  $s$ , (b) profils normés suivant  $\int \rho(z) dz = N$ , (c) comparaison des profils pour les systèmes où  $N = 20$  et  $N = 30$  et (d) vérification de l'aspect des profils de densité.

La figure 5.4 donne les elongations moyennes des chaînes de polyélectrolytes par rapport à la longueur de leur contour  $L = Nb$  en fonction de la densité de greffage. Pour les chaînes de  $N = 20$  monomères totalement chargées (en noir), l'elongation varie de 60% à 85%. Cette elongation est moindre pour les chaînes de  $N = 30$  monomères (en rouge) mais les deux systèmes présentent une évolution similaire. Il en va de même pour les brosses à moitié chargées  $f = 0,5$  (en bleu), l'elongation des chaînes varie pour ces systèmes de 50% à 70%.

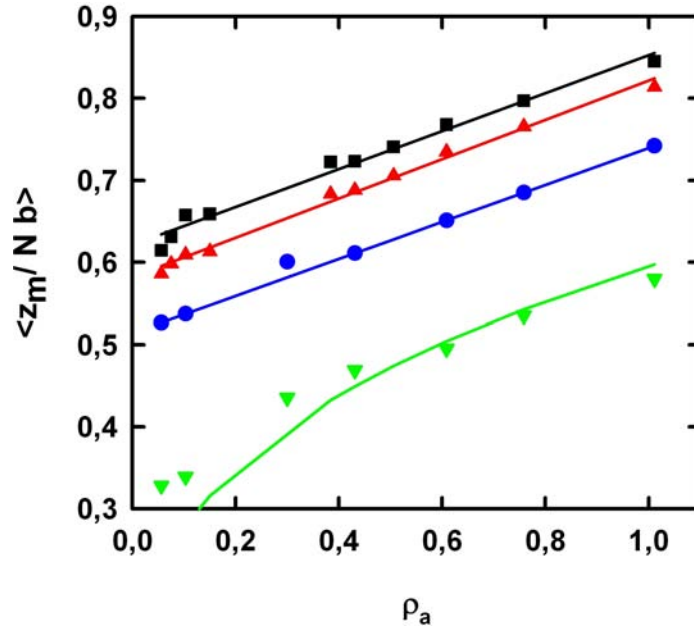


FIGURE 5.4 – Elongation des brosses de PELs  $h$  en fonction de la densité de greffage  $\rho_a$  pour des brosses totalement chargées  $f = 1,0$  avec  $N = 20$  (en noir) et  $N = 30$  (en rouge), et pour des brosses de  $N = 20$  monomères chargées  $f = 0,5$  (en bleu) et  $f = 0$  (en vert). Les symboles représentent les résultats de nos simulations et les courbes sont obtenues à partir des relations (2.40) pour les brosses chargées et (2.28) pour les brosses neutres.

Contrairement à la loi d'échelle (équation (2.35)) qui permet d'évaluer l'épaisseur de la brosse de polyélectrolytes  $h$  dans le régime osmotique, nous constatons une dépendance non négligeable à la densité de greffage  $\rho_a$ . Zhulina et Borisov [85] ont démontré expérimentalement que la hauteur d'une brosse de polyélectrolytes évolue

logarithmiquement avec la densité de greffage en raison d'inhomogénéités dans le profil de densité des contre-ions suivant la direction  $z$ , perpendiculaire à la surface de greffage. Ce comportement peut s'expliquer en tenant compte du volume effectif des polymères [77], en effet le volume effectif d'une chaîne de polyélectrolyte  $v_{\text{eff}}$  réduit le volume libre disponible pour les contre-ions. Si nous considérons un volume effectif nul, cette théorie nous permet d'obtenir la relation suivante (équation (2.39)) :

$$h \simeq Nb \frac{f}{1+f}.$$

Cette relation prédit une élongation maximale de 50% lorsque  $f = 1,0$  et de 33% pour  $f = 0,5$ ; ce qui est largement plus faible que les valeurs obtenues lors de nos calculs. De plus, cette relation ne permet pas de prendre en compte directement la densité de greffage pour caractériser le comportement des brosses de polyélectrolytes.

En prenant en compte un volume effectif non nul, la hauteur des brosses est donnée par la relation (équation (2.40)) que nous rappelons ici :

$$h \simeq Nb \frac{f + \sigma_{\text{eff}}^2 \rho_a}{1+f}.$$

où  $\sigma_{\text{eff}}$  est le diamètre effectif des monomères avec  $v_{\text{eff}} = Nb\sigma_{\text{eff}}^2$ . Nous avons représenté cette loi d'échelle sur la figure 5.4 et cette relation permet de prendre en considération l'augmentation de la hauteur des brosses  $h$  avec la densité de greffage. Cette approche est en très bon accord avec nos résultats de simulation et ce, pour les trois systèmes chargés étudiés, quelle que soit la densité de greffage. Pour cela nous avons utilisé un diamètre efficace égal à 0,78 pour les brosses totalement chargées avec  $N = 20$ , et  $\sigma_{\text{eff}} = 0,80$  lorsque  $N = 30$ . Dans le cas des brosses à moitié chargée ( $f = 0,5$ ) la valeur du diamètre efficace est 0,60.

A titre de comparaison, nous avons également représenté sur la figure 5.4 l'évolution des hauteurs de brosses en fonction de la densité de greffage pour des systèmes neutres. Les chaînes présentent une élongation comprise entre 30% et 55% et nos résultats vérifient à forte densité de greffage la loi d'échelle pour une brosse neutre (équation (2.28))

$$h \simeq Nb \left( \frac{\rho_a v_2}{b} \right)^{1/3}.$$

Nos résultats confirment donc les hypothèses de Seidel *et al.* sur le régime osmotique non linéaire [22, 24, 77]. Ils sont en accord avec les résultats expérimentaux et ceux de simulations moléculaires.

### 5.3 Fraction de charge

Après avoir étudié l'effet de la densité de greffage sur la hauteur des brosses de polyélectrolytes, nous avons réalisé une étude systématique de l'effet de la fraction de charge  $f$  pour deux densités de greffage  $\rho_a$  : un système densément greffé  $\rho_a = 1,01$  et un système qui l'est faiblement  $\rho_a = 0,15$ . Nous avons simulé chaque système sur une gamme de fraction de charge variant de  $f = 0,0$  à  $f = 1,0$ . Les détails des systèmes simulés (nombres de particules de solvant  $N_s$ , contre-ions  $N_{ci}$ ) sont précisés dans le tableau 5.3. Chaque fraction de charge peut être assimilée à une variation du pH de la solution et cette étude peut être assimilée aux travaux expérimentaux réalisés sur des polyélectrolytes faibles à différents taux de dissociation [47, 48, 49].

Les systèmes densément greffés sont représentés pour toutes les fractions de charge étudiées sur la figure 5.5. Ces configurations nous permettent de visualiser l'influence très nette de la fraction de charge sur la hauteur des brosses de polyélectrolytes. Il apparaît également assez clairement que la majorité des contre-ions restent confinés dans la brosse de polyélectrolytes quelle que soit la fraction de charge.

La hauteur moyenne  $\langle z_m \rangle$  des brosses de polyélectrolytes et l'épaisseur moyenne  $\langle z_{ci} \rangle$  de la couche de contre-ions sont données pour chaque système dans le tableau 5.3. Il apparaît très clairement que la majorité des contre-ions restent confinés dans la brosse ( $h \simeq H$ ) et que l'hypothèse d'un régime osmotique est respectée pour toutes les fractions de charge et densités de greffage. Nous constatons également que la distance moyenne entre les monomères reliés  $\langle b \rangle$  augmente notablement avec la fraction de charge.

La figure 5.6 présente les différents profils de densité pour les systèmes densément greffés. L'allongement des chaînes est visiblement influencé par l'augmentation de la fraction de charge. Il est intéressant de noter que le profil de la brosse évolue dès que les chaînes commencent à être chargées ( $f = 0,2$ ) et que les profils sont très proches pour de forts taux de charge ( $f = 0,8$  et  $f = 1,0$ ). Les profils de chaque système

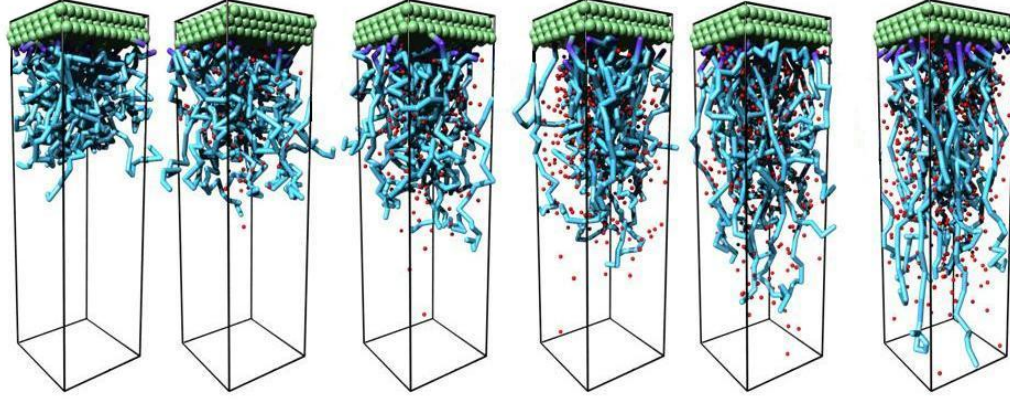


FIGURE 5.5 – Exemple de configurations de systèmes densément greffés ( $\rho_a = 1,01$ ) pour différentes fractions de charges  $f$ . La fraction de charge évolue de  $f = 0$  (à gauche) à  $f = 1,0$  (à droite), par incrément de 20%. Les polyélectrolytes et les contre-ions sont représentés respectivement en bleu et rouge. Les particules de solvant ne sont pas représentées afin d’améliorer la visibilité.

demeurent néanmoins paraboliques quelle que soit la fraction de charge.

La figure 5.7 propose une représentation des élongations moyennes des chaînes de polyélectrolytes par rapport à la longueur de leur contour  $L = Nb$  en fonction de la fraction de charge. Les chaînes du système densément greffées (en noir) présentent une élongation variant de 60% à 85% alors que l’élongation des chaînes du système moins greffé varie de 35% à 65%. L’élongation des chaînes n’est pas linéaire comme nous avons pu le voir lors de l’étude sur l’effet de la densité de greffage. Nos résultats vérifient encore une fois la théorie de Seidel *et al.* sur le régime osmotique non-linéaire. En effet, nous avons confronté nos résultats aux prédictions de la loi d’échelle proposée pour ce régime (équation (2.40)) que nous avons représentée sur la figure 5.7. Nous avons pour cela utilisé un diamètre effectif de  $\sigma_{\text{eff}} = 0,78$  pour les systèmes densément chargés et  $\sigma_{\text{eff}} = 0,77$  pour les systèmes moins greffés. La relation (2.40) permet donc également de prendre en considération l’effet de la fraction de charge lors de l’étude de PELs.

Nous avons également calculé les profils de charge locale que nous présentons sur la figure 5.8. Pour tous les systèmes, l’électroneutralité locale est respectée sur l’axe

$f$	$N_s$	$N_{ci}$	$\langle b \rangle$	$\langle z_m \rangle$	$\langle z_{ci} \rangle$
$s = 1/3, \rho_a = 1,01$					
0,0	13863	0	0,97	11,3	-
0,2	13431	432	1,00	13,0	13,1
0,4	12999	864	1,04	14,7	14,7
0,5	12783	1080	1,05	15,5	15,6
0,6	12567	1296	1,07	16,2	16,3
0,8	12135	1728	1,11	17,7	17,8
1,0	11700	2160	1,15	19,3	19,4
$s = 1/20, \rho_a = 0,15$					
0,0	15703	0	0,98	8,1	-
0,2	15639	64	1,02	9,6	9,6
0,4	15575	128	1,04	11,0	11,0
0,5	15543	160	1,05	11,5	11,4
0,6	15511	192	1,06	12,3	12,3
0,8	15447	256	1,09	13,3	12,8
1,0	15383	320	1,15	15,1	15,1

TABLE 5.3 – Hauteur de la brosse de polymères  $\langle z_m \rangle$ , de la couche de contre-ions  $\langle z_{ci} \rangle$  et distance entre les monomères  $\langle b \rangle$  pour différentes densités de greffage  $\rho_a$  et fractions de charge  $f$ . Les nombres de particules de solvant  $N_s$  et de contre-ions  $N_{ci}$  sont également précisés pour chaque système.

normal aux surfaces de greffage. Les variations visibles à l'extrémité des profils sont dues à la structuration des monomères et des contre-ions à la proximité de la surface. Nous pouvons également noter la présence d'un moment dipolaire à l'extrémité des brosses. Ce moment dipolaire, comme nous l'avons expliqué dans la section 4.3, est causé par la présence de contre-ions à l'extérieur de la brosse de polyélectrolytes. Nous constatons néanmoins que ce moment dipolaire est légèrement amplifié avec

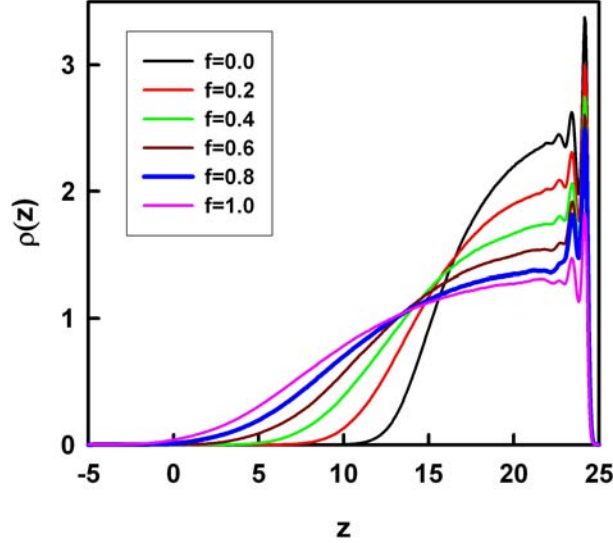


FIGURE 5.6 – Profils de densité des brosses densément greffées pour différentes fractions de charge.

la diminution de la fraction de charge. Nous verrons par la suite que la fraction de contre-ions libre augmente lorsque la fraction de charge diminue.

Nous présentons également les fonctions de distribution ion-polyélectrolyte pour les systèmes simulés en figure 5.9. Cette distribution est normée afin que  $2\pi \int_0^\infty r p(r) dr = 1$ . Nous constatons que la distribution des distances entre chaque monomère et le contre-ion le plus proche est largement affectée par l'augmentation de la fraction de charge. Pour le système densément greffé, lorsque la fraction de charge est élevée, la distribution présente un pic centré à  $0,7 r_c$  alors que le pic est déplacé vers  $0,9 r_c$  lorsque  $f = 0,2$ . En effet, l'augmentation de la fraction de charge de la brosse de polyélectrolytes entraîne un écrantage des contre-ions beaucoup plus important et donc une structuration du système. La distribution des ions est beaucoup plus large pour le système faiblement greffé et un pic n'est visible que lorsque les chaînes sont complètement chargées.

Ces fonctions de distribution nous permettent également d'estimer la fraction de contre-ions condensés  $f_i$  en évaluant le nombre de contre-ions situés à une distance



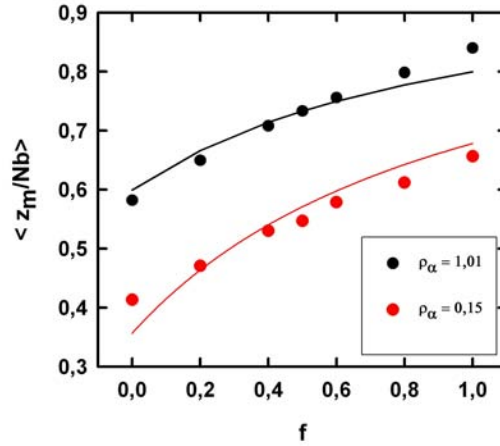


FIGURE 5.7 – Hauteur des brosses de PELs en fonction de la fraction de charge pour les systèmes densément greffés ( $\rho = 1,01$  en noir) et faiblement greffés ( $\rho = 0,15$  en rouge). Les symboles représentent les résultats de nos simulations et les courbes sont obtenues à partir de la relation (2.40).

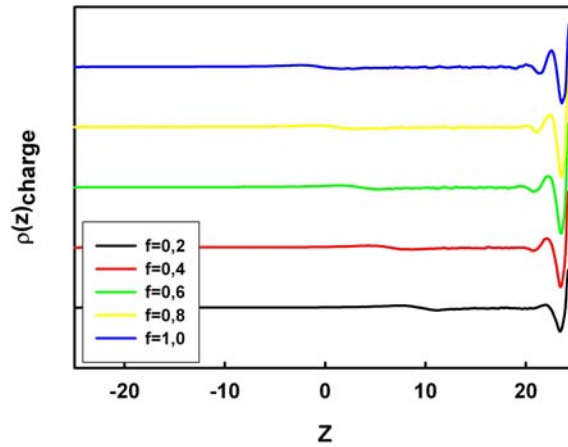


FIGURE 5.8 – Profils de charge locale des différents systèmes densément greffés. Chaque profil a été décalé de 0,2 suivant l'axe des ordonnées.

inférieure à la longueur de Bjerrum  $\lambda_B$ . Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, la longueur de Bjerrum est de  $1,11 r_c$  pour nos systèmes de polyélectro-

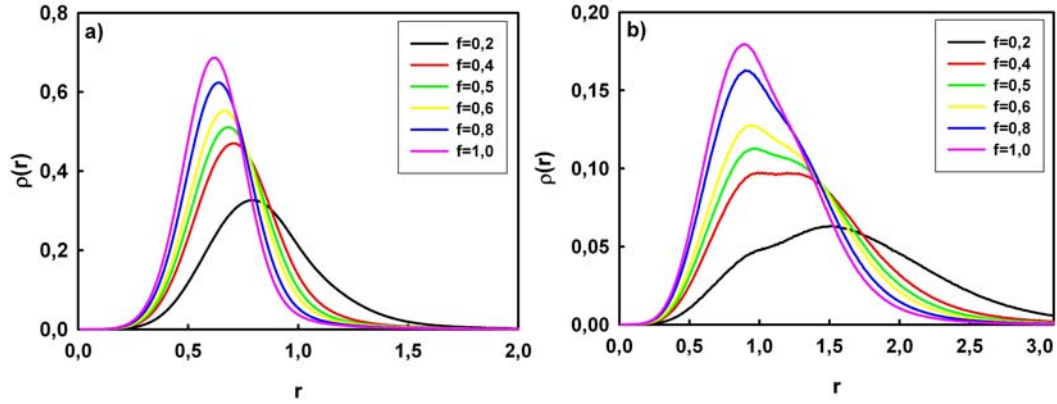


FIGURE 5.9 – Fonctions de distribution ion-polyélectrolyte pour différentes fractions de charge  $f$  et pour différentes densités de greffage : (a)  $\rho_a = 1,01$  et (b)  $\rho_a = 0,15$ .

$f$	$\rho_a = 1,01$		$\rho_a = 0,15$	
	$f_i$	$f_{ic}$	$f_i$	$f_{ic}$
0,2	0,851	0,995	0,235	0,968
0,4	0,952	0,997	0,384	0,990
0,5	0,964	0,998	0,433	0,991
0,6	0,972	0,998	0,487	0,991
0,8	0,983	0,999	0,563	0,996
1,0	0,995	0,999	0,604	0,999

TABLE 5.4 – Fractions d'ions condensés  $f_i$  et confinés  $f_{ic}$  dans la brosse de PELs en fonction de la fraction de charge  $f$  pour deux densités de greffage.

lytes. Les différentes fractions de contre-ions condensés sont reportées dans le tableau 5.4. Le système densément greffé admet une forte proportion d'ions condensés qui atteint 99% lorsque  $f = 1,0$ . Lorsque la densité de greffage est faible, la proportion d'ions condensés est beaucoup plus faible et varie de 23% à 60%. Il est intéressant de noter que pour chaque système la fraction d'ions confinés  $f_{ic}$  dans la brosse de polyélectrolytes, estimée à partir du rapport entre les intégrales des profils de densité des monomères et des contre-ions, est quant à elle supérieure à 99% pour le système

densément greffé et dépasse 97% pour le système faiblement greffé. Les contre-ions sont donc très largement confinés dans la brosse de polyélectrolytes et ce quelle que soit la densité de greffage ou la fraction de charge. L'écrantage des interactions électrostatiques est donc assuré dans les brosses de polyélectrolytes faiblement greffées mais n'implique pas une forte condensation des contre-ions.

## 5.4 Concentration en sel

Après avoir étudié l'influence de la densité de greffage et de la fraction de charge sur le comportement de brosses de polyélectrolytes, nous nous sommes intéressés à l'influence de la concentration en sel. Nous avons simulé trois systèmes de brosses de polyélectrolytes complètement chargées  $f = 1,0$  présentant différentes densités de greffage pour des concentrations en sel variant de 0,010 à 0,749 en unités réduites. Nous avons considéré un sel monovalent et nous ne faisons aucune différence entre les contre-ions du sel et les contre-ions de la brosse de polyélectrolytes. Les détails des systèmes simulés, c'est-à-dire les nombres de particules de solvant  $N_s$ , de co-ions négatifs  $N_-$  et de contre-ions positifs  $N_+$  sont précisés dans le tableau 5.5.

La figure 5.10 présente deux systèmes de brosses de polyélectrolytes pour  $\rho_a = 0,50$  comme densité de greffage à deux concentrations différentes en sel ajouté :  $c_s = 0,012$  et  $c_s = 0,239$ . Ces représentations permettent de constater que la brosse de polyélectrolytes a tendance à se contracter lorsque la concentration en sel  $c_s$  augmente. Cette contraction due à la présence d'un électrolyte est l'objet de cette section.

En présence de sel, les brosses de polyélectrolytes adoptent un comportement caractérisé par deux régimes : le régime osmotique, largement discuté dans ce manuscrit, et le régime de brosses salées. La frontière qui délimite ces deux régimes est donnée par le rapport entre la concentration effective en sel dans la solution  $c'_s$  et dans la brosse de polyélectrolytes  $c''_{si}$ . Lorsque la concentration en sel est plus importante dans la brosse que dans la solution ( $c''_{si} > c'_s$ ) les brosses présentent un comportement semblable au régime osmotique où l'élongation des chaînes est due à la pression osmotique des contre-ions confinés dans la brosse. Dans ce régime l'épaisseur de la brosse est donc indépendante de la concentration en sel. Le régime de brosses salées est quant à lui rencontré dès lors que la concentration en sel dans la solution dépasse la concentration en sel dans la brosse ( $c''_{si} < c'_s$ ). Dans ces conditions, les co-ions

$c_s$	$N_s$	$N_+$	$N_-$	$c''_{si}$	$c'_{si}$	$\langle z_m \rangle$	$\langle b \rangle$
$s = 1/3, \rho_a = 1,01$							
0,001	11691	2166	6	0,99	0,04	19,3	1,15
0,012	11575	2224	64	1,00	0,07	19,2	1,14
0,036	11321	2351	191	1,02	0,15	19,0	1,14
0,072	10939	2542	382	1,03	0,25	18,9	1,13
0,119	10429	2797	637	1,06	0,39	18,6	1,13
0,179	9791	3116	956	1,10	0,56	18,3	1,12
0,239	9155	3434	1274	1,13	0,73	18,1	1,12
0,374	7703	4160	2000	1,22	1,12	17,7	1,10
0,562	5703	5160	3000	1,35	1,62	17,2	1,10
$s = 1/6, \rho_a = 0,51$							
0,014	13713	1155	75	0,60	0,06	15,9	1,06
0,085	12957	1533	453	0,66	0,25	15,3	1,05
0,141	12353	1835	755	0,73	0,39	14,5	1,05
0,212	11599	2212	1132	0,79	0,56	14,1	1,04
0,283	10843	2590	1510	0,86	0,73	13,9	1,03
0,374	9863	3080	2000	1,01	0,89	13,4	1,02
0,562	7863	4080	3000	1,14	1,06	12,9	1,01
$s = 1/18, \rho_a = 0,15$							
0,037	14903	560	200	0,27	0,10	12,5	1,03
0,094	14303	860	500	0,34	0,23	11,7	1,02
0,187	13303	1360	1000	0,48	0,43	10,6	1,00
0,374	11303	2360	2000	0,75	0,83	9,6	0,99
0,749	7303	4360	4000	0,90	1,10	8,6	0,98

TABLE 5.5 – Hauteur de la brosse de polyélectrolytes  $\langle z_m \rangle$ , distance entre les monomères  $\langle b \rangle$ , concentration effective en sel dans la brosse de PELs  $c''_{si}$  et dans la solution  $c'_{si}$  pour différentes densités de greffage  $\rho_a$  et concentration en sel ajouté  $c_s$  pour des chaînes totalement chargées  $f = 1,0$ . Le nombre de particules de solvant  $N_s$ , de co-ions négatifs  $N_-$  et de contre-ions positifs  $N_+$  sont également précisés pour chaque système.

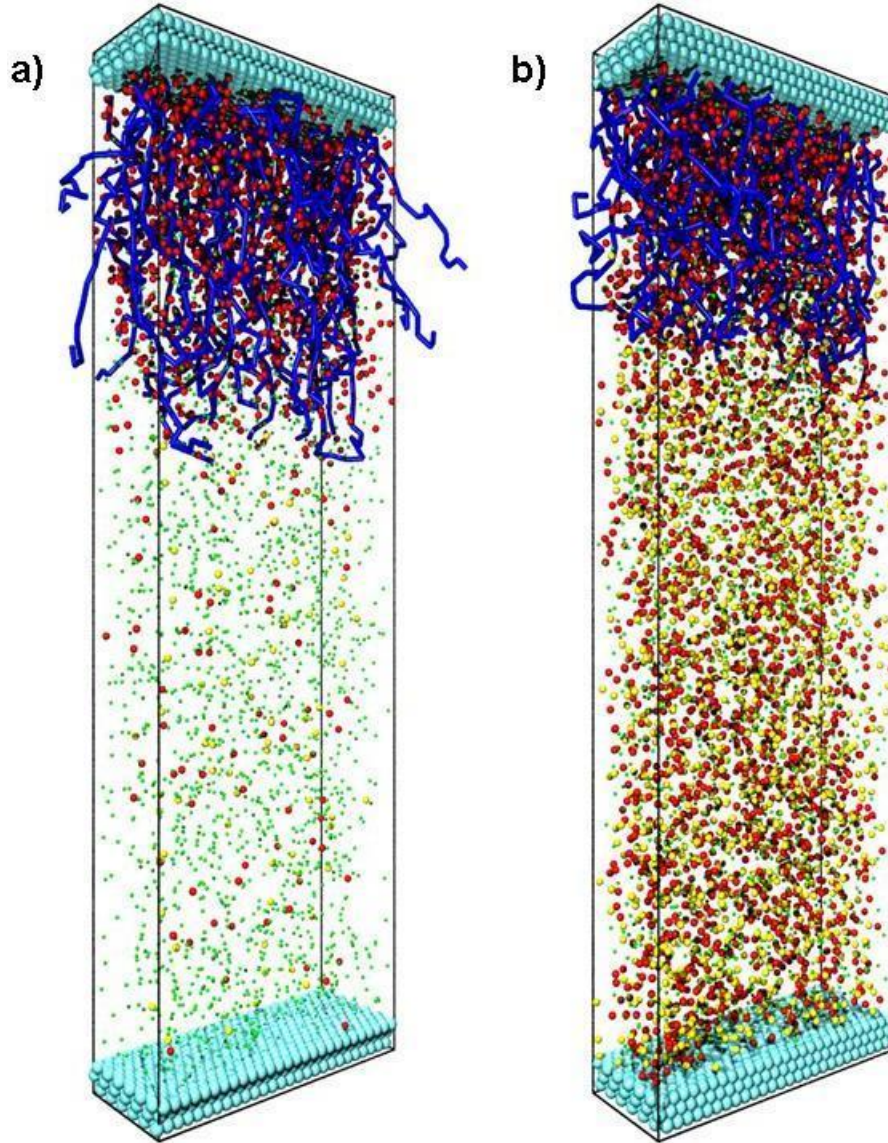


FIGURE 5.10 – Configurations de brosses de polyélectrolytes,  $\rho_a = 0,50$  ; pour différentes concentrations en sel : (a)  $c_s = 0,012$  et (b)  $c_s = 0,239$ . Les particules de solvant, les polyélectrolytes, les co-ions négatifs, les contre-ions positifs sont représentés respectivement en vert, bleu, jaune et rouge.

diffusent dans la brosse de polyélectrolytes et permettent un meilleur écrantage des interactions électrostatiques. Comme nous l'avons vu dans la section 2.3, la relation qui permet d'évaluer la hauteur des chaînes de polyélectrolytes dans ce régime est donnée par l'équation (2.49).

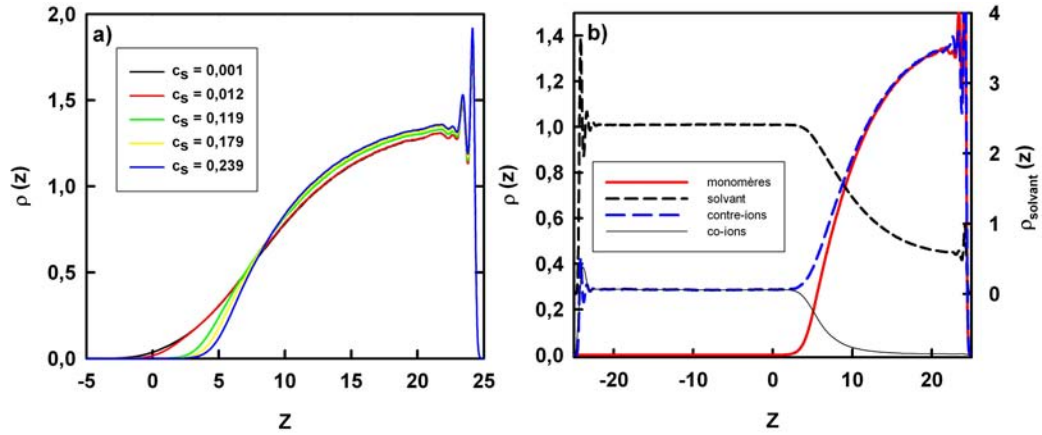


FIGURE 5.11 – (a) Profils de densité des brosses de PELs,  $\rho_a = 1,01$  ; pour différentes concentrations en sel. (b) Profils de densité des monomères, des particules de solvant, des co-ions négatifs et des contre-ions positifs d'une brosse de PELs ( $\rho_a = 1,01$ ) pour une concentration en sel de  $c_s = 0,239$ .

Nous présentons dans un premier temps les profils de densité des brosses de polyélectrolytes qui ont une densité de greffage  $\rho_a = 1,01$  ; pour différentes concentrations en sel sur la figure 5.11a. Comme nous l'attendions pour le régime de brosses salées, nous constatons une dépendance entre le profil de densité des monomères et la concentration en sel. La diffusion des co-ions dans la brosse de polyélectrolytes est visible sur les profils de densité présentés sur la figure 5.11b pour une concentration en sel ajouté  $c_s = 0,239$ . Il apparaît alors clairement que les ions positifs et négatifs du sel diffusent dans la totalité de la brosse.

Cet effet a été quantifié par le calcul des hauteurs moyennes  $\langle z_m \rangle$  des brosses que nous donnons dans le tableau 5.5. Pour une densité de greffage de  $\rho_a = 1,01$ , la brosse se contracte d'environ 10% lorsque la concentration en sel atteint  $c_s = 0,582$ . Nous constatons également que la contraction augmente lorsque la densité de gref-

fage de la brosse diminue. En effet, la brosse se contracte de 19% pour une densité de greffage  $\rho_a = 0,50$  et de près de 32% lorsque  $\rho_a = 0,15$ . Nous pouvons penser que la diffusion des co-ions est facilitée lorsque les répulsions stériques causées par les monomères diminuent du fait de la densité de greffage plus faible. Nous confirmerons cette hypothèse dans la suite de cette étude.

La contraction des brosses de polyélectrolytes que nous venons d'estimer a été comparée à la loi d'échelle caractérisant le régime de brosses salées. Cette relation (équation (2.49)) peut s'écrire

$$h \simeq h_0 \left( \frac{\rho_a f^{1/2}}{bc_s} \right)^{1/3},$$

et prévoit une contraction relativement faible des brosses de polyélectrolytes lorsque la concentration en sel augmente. La figure 5.12a confronte les résultats de nos simulations à cette prédiction suivant une représentation proposée par Balastre [80].

Nous constatons tout d'abord qu'à faible concentration en sel, nos résultats présentent un régime asymptotique caractéristique du régime osmotique. Mais pour des concentrations en sel plus importantes, nos résultats ne vérifient pas la relation (2.49). Nous obtenons une hauteur de brosse proportionnelle à  $c_s^{-0,12}$  au lieu de  $c_s^{-1/3}$ . Nos résultats sont néanmoins très proches de ceux de Kumar et Seidel [23] qui obtiennent la relation  $h \sim c_s^{-0,15}$  lors de la simulation moléculaire de brosses de polyélectrolytes. Nous pouvons supposer que les concentrations en sel simulées ne nous permettent pas d'atteindre le régime de brosses salées où  $c''_{si} < c'_s$ . Afin de reproduire le comportement de brosses de polyélectrolytes dans ce régime, il faudrait augmenter la concentration en sel lors de nos simulations mais cela porterait le nombre de particules chargées à plus de 10000 et entraînerait un temps de calcul beaucoup plus important (voir section 4.4). L'autre voie consisterait à réduire la taille du système simulé mais d'importants effets de taille seraient à craindre. En effet, réduire le nombre de monomères des chaînes de polyélectrolytes empêcherait de reproduire le comportement typique des brosses. Le régime de brosses salées est donc encore difficile à étudier, même avec l'apport de la dynamique des particules dissipatives.

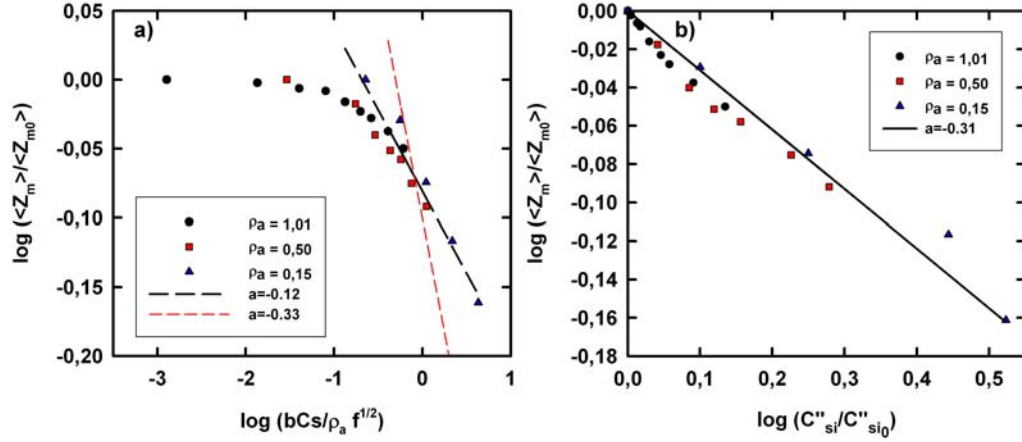


FIGURE 5.12 – (a) Rapport de la hauteur moyenne des brosses de polyélectrolytes  $\langle z_m \rangle$  totalement chargées et de la hauteur de la brosse sans sel en fonction de  $(bc_s / \rho_a f^{1/2})$  (équation (2.49)). La droite en pointillés rouge donne le comportement attendu pour le régime de brosses salées. (b) Hauteur moyenne des brosses de polyélectrolytes  $\langle z_m \rangle$  totalement chargées en fonction de la concentration en sel dans la brosse  $C''_{si}$  normées par les valeurs d'un système sans sel ( $\langle z_{m0} \rangle$  et  $C''_{si0}$ ).

Afin de prendre en compte la concentration des ions mobiles (contre-ions et co-ions) qui permettent l'écrantage des interactions électrostatiques dans la brosse de polyélectrolytes, nous définissons la concentration  $C''_{si}$  donnée par la relation (2.50). La boîte de simulation est alors séparée en deux compartiments, l'un contenant la brosse de polyélectrolytes, l'autre la solution. Les deux parties sont délimitées par la hauteur  $h$  de la brosse. Nous rappelons que la concentration en ions mobiles dans la solution est quant à elle donnée par  $C'_{si}$  (équation (2.51)). La hauteur moyenne des brosses de polyélectrolytes  $\langle z_m \rangle$  est tracée en fonction de la concentration en sel dans la brosse  $C''_{si}$  sur la figure 5.12b. Nous avons normé  $\langle z_m \rangle$  et  $C''_{si}$  par les valeurs  $\langle z_{m0} \rangle$  et  $C''_{si0}$  qui correspondent à la hauteur et à la concentration en contre-ions dans une brosse de polyélectrolytes sans sel. La hauteur de la brosse de polyélectrolytes est alors proportionnelle à  $C_s^{-0,31}$  pour les différents systèmes simulés. Nos résultats sont en accord avec la relation de Pincus [5] qui prévoit une évolution en  $C_s^{-1/3}$  et sont semblables aux résultats des simulations moléculaires de Seidel *et al.* [23].



Le comportement des brosses de polyélectrolytes est donc correctement reproduit en dynamique des particules dissipatives en ne considérant que la concentration en sel dans la brosse  $c''_{si}$ . En effet, la concentration  $c''_{si}$  est plus facilement estimable en simulation que la concentration en sel ajouté  $c_s$ . Pour la calculer de façon précise il faudrait connaître avec exactitude le volume occupé par les chaînes de polyélectrolytes dans la boîte de simulation. Une alternative consisterait à allonger la boîte de simulation dans la direction  $z$  afin de réduire l'importance du volume occupé par le polyélectrolyte mais le nombre de particules chargées à simuler rendrait le temps de calcul prohibitif.

Comme nous l'avons vu dans la section 2.3.3, la distribution des ions mobiles suivant l'axe perpendiculaire à la surface de greffage peut être assimilée à un problème d'équilibre de deux compartiments séparés par une membrane : la membrane étant imperméable aux contre-ions mais perméable aux co-ions. L'approche de Donnan [86] permet d'estimer le rapport des concentrations en ions dans les deux compartiments à l'aide de la relation (2.64) que nous rappelons ici :

$$\frac{c'_{si}}{c''_{si}} = \left[ 1 + \left( \frac{fN\rho_a}{2hc'_s} \right)^2 \right]^{-1/2}.$$

Cette approche a été développée pour des systèmes de charges ponctuelles et n'est pas forcément adaptée aux systèmes densément chargés tels que les brosses de polyélectrolytes. Une autre méthode permettant de prendre en compte le volume effectif du polymère a été proposée par Kumar et Seidel [23]. Le rapport des concentrations est alors donné par la relation (2.70) que nous rappelons ici :

$$\frac{c'_{si}}{c''_{si}} = \frac{1}{1-\eta} \left[ 1 + \frac{1}{(1-\eta)^2} \left( \frac{fN\rho_a}{2hc'_s} \right)^2 \right]^{-1/2},$$

avec  $\eta = v_{\text{eff}}/V'' = \rho_a \sigma_{\text{eff}}^2 Nb/h$ , le degré de compacité de la brosse de polyélectrolytes où  $\sigma_{\text{eff}}$  est le diamètre effectif des monomères.

Le rapport entre les concentrations en sel dans la solution  $c'_{si}$  et dans la brosse  $c''_{si}$  des systèmes que nous avons simulés est donné sur la figure 5.13 en fonction de la concentration en sel théorique dans la solution  $c'_s$ .

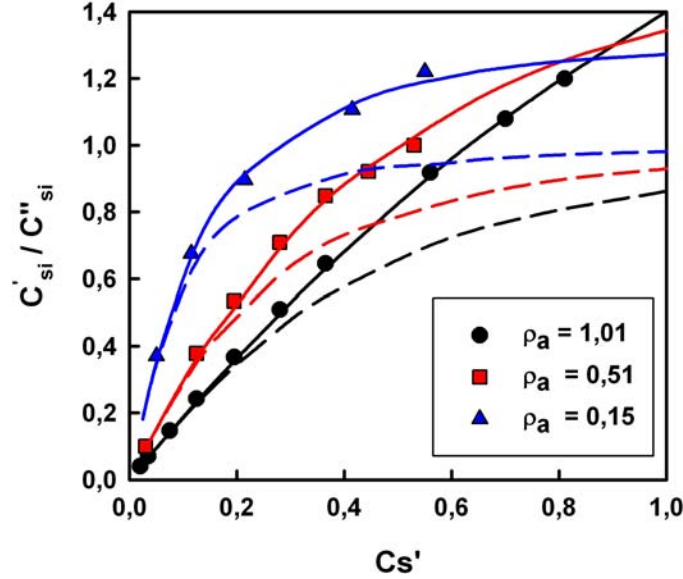


FIGURE 5.13 – Rapport entre la concentration en sel dans la solution  $c'_{si}$  et dans la brosse de polyélectrolytes  $c''_{si}$  en fonction de la concentration en sel théorique dans la solution. Les symboles représentent les résultats de nos simulations, les lignes en pointillés les prédictions du modèle de Donnan (équation (2.64)) et les lignes pleines celles du modèle proposé par Kumar (équation (2.70)).

Nous constatons que l'approche classique de Donnan (lignes en pointillés sur le graphique) n'est pas en accord avec nos résultats, mais que la modélisation proposée par Kumar et Seidel (lignes pleines sur la figure) s'accorde favorablement avec nos calculs. Pour cela nous avons utilisé des diamètres effectifs  $\sigma_{\text{eff}} = 0,68$  lorsque  $\rho_a = 1,01$ ,  $\sigma_{\text{eff}} = 0,73$  pour  $\rho_a = 0,50$  et  $\sigma_{\text{eff}} = 0,79$  pour  $\rho_a = 0,15$ .

Comme nous l'avons fait lors de l'étude des brosses de polyélectrolytes en fonction de la fraction de charge, nous nous sommes intéressés aux fonctions de distribution entre polyélectrolytes et contre-ions lorsque les systèmes sont en présence d'électrolytes. La figure 5.14 donne ces fonctions de distributions pour deux systèmes ( $\rho_a = 1,01$  et  $\rho_a = 0,15$ ) pour différentes valeurs de  $c_s$ . Nous constatons que lorsque le système est densément greffé (figure 5.14a), la distribution des distances entre un monomère et le contre-ions le plus proche n'est que peu modifiée par la présence d'électrolytes. Les distributions ont toutes des pics très bien définis et présentant

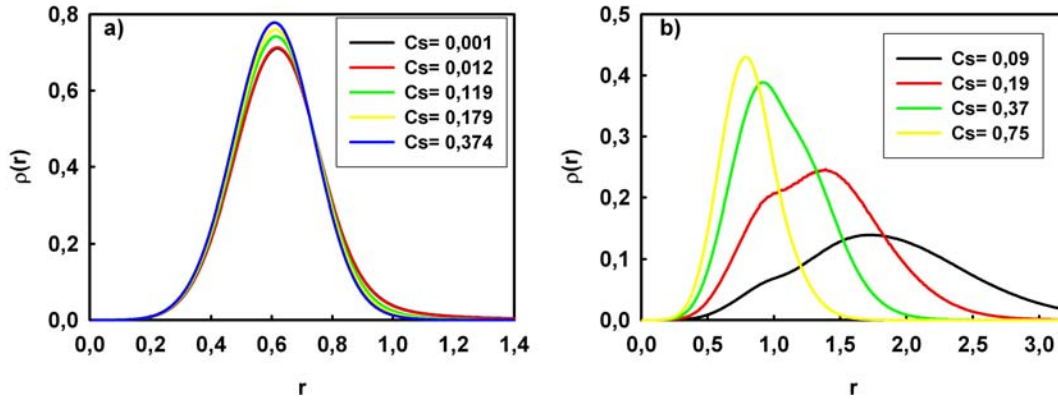


FIGURE 5.14 – Fonctions de distribution ion-polyélectrolyte pour différentes concentrations en sel ajoutée  $c_s$  pour différentes densité de greffage : (a)  $\rho_a = 1,01$  et (b)  $\rho_a = 0,15$ .

un maximum à  $0,6 r_c$ . Lorsque la densité de greffage diminue (figure 5.14b) ces distributions sont beaucoup plus dépendantes de la concentration en sel. En effet, l'augmentation de la concentration en sel concentre les contre-ions à proximité des chaînes de polyélectrolytes tout en respectant l'électroneutralité au sein du système.

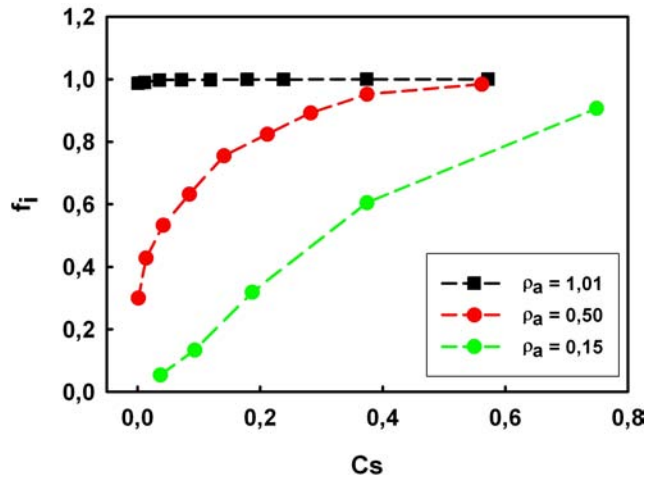


FIGURE 5.15 – Fractions de contre-ions condensés pour différentes fractions de charge et concentration en sel.

$c_s$	$f_i$	$c_s$	$f_i$	$c_s$	$f_i$
$\rho_a = 1,01$		$\rho_a = 0,50$		$\rho_a = 0,15$	
0,001	0,987	0,014	0,428	0,037	0,054
0,012	0,989	0,085	0,632	0,094	0,133
0,036	0,997	0,141	0,755	0,187	0,318
0,072	0,998	0,212	0,824	0,374	0,605
0,112	0,998	0,283	0,892	0,749	0,906
0,179	0,999	0,374	0,952		
0,239	0,999	0,572	0,984		
0,374	1,000				
0,572	1,000				

TABLE 5.6 – Fractions d’ions condensés  $f_i$  dans la brosse de PELs en fonction de la concentration en sel ajouté  $c_s$  pour les deux systèmes étudiés.

Le tableau 5.6 témoigne de ce phénomène en donnant la fraction de contre-ions condensés  $f_i$  dans les différents systèmes simulés. L’évolution de la fraction de contre-ions condensés pour chaque système est donné sur la figure 5.15. Nous pouvons remarquer que lorsque la brosse est densément greffée, la fraction de contre-ions condensés est supérieure à 98% et atteint même 100% lorsque la concentration en sel ajouté dépasse 0,179. Pour des densités de greffage plus faibles, la fraction de contre-ions condensés augmente avec la concentration en sel mais elle demeure très faible dans le cas de brosses faiblement chargées. Dans le cas d’une brosse présentant une densité de greffage  $\rho_a = 0,15$ , cette fraction de charge est de 5% lorsque la concentration en sel est très faible. Il est intéressant de noter que nous aurions pu nous attendre à retrouver une valeur  $f_i = 60\%$  comme nous avons pu rencontrer lors de la simulation du système sans sel (tableau 5.4). Nous en concluons que la présence d’électrolytes dans le système modifie la distribution des particules chargées au sein de la brosse de polyélectrolytes. La concentration en sel modifie donc la condensation des contre-ions mais son effet est atténué pour des densités de greffage importantes.

## 5.5 Electroneutralité et équilibre mécanique

Il nous a également semblé important de vérifier l'électroneutralité locale des différents systèmes simulés en présence de sel.

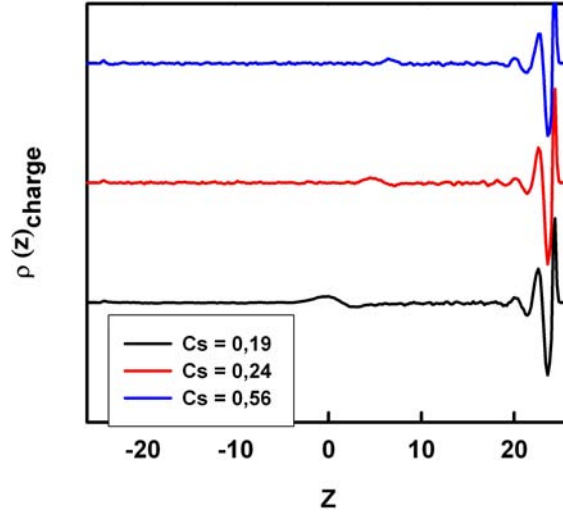


FIGURE 5.16 – Profils de charge locale des brosses de polyélectrolytes en présence de sel pour différentes concentrations en sel  $c_s$  lorsque que  $\rho_a = 1,01$ .

Nous observons que pour tous les systèmes l'électroneutralité est vérifiée suivant la direction  $z$ , et qu'un moment dipolaire est présent lorsque  $z \approx h$ . Il est important de noter que l'amplitude du moment dipolaire est diminuée lorsque la concentration en sel ajouté  $c_s$  augmente. En effet, l'augmentation des concentrations en sel dans la solution  $c'_{si}$  et dans la brosse de polyélectrolytes  $c''_{si}$  permet l'échange entre les contre-ions et les co-ions positifs, et donc l'écrantage des interactions électrostatiques à l'extrémité de la brosse de PELs.

Pour conclure, nous présentons les profils de pressions d'un système simulé afin de vérifier que la présence d'un électrolyte ne perturbe pas l'équilibre mécanique. La figure 5.17 donne les profils de pressions configurationnelle, électrostatique et totale d'une brosse de polyélectrolytes totalement chargée, calculés à l'aide de la définition MOP, pour une concentration en sel  $c_s = 0,239$  et une densité de greffage  $\rho_a = 1,01$ .

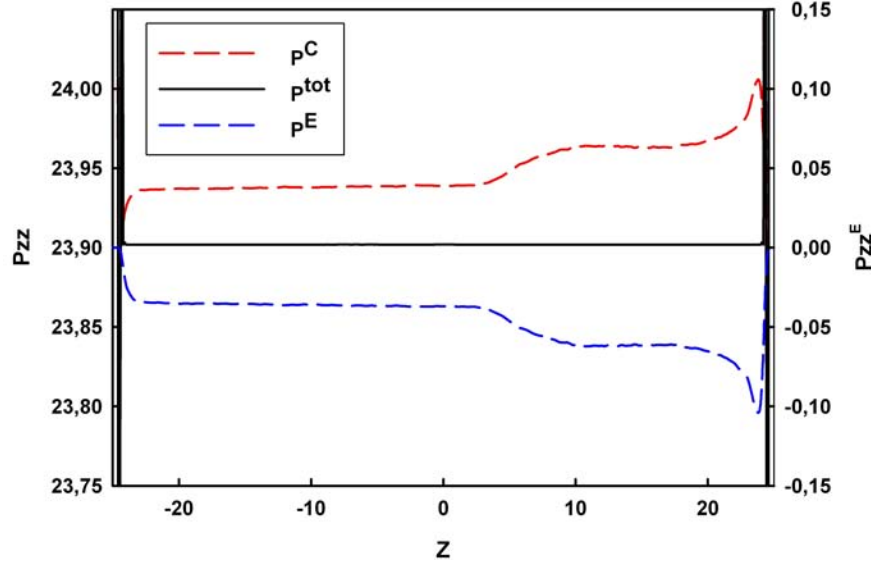


FIGURE 5.17 – Profils de pressions configurationnelle, électrostatique et total d’une brosse de polyélectrolytes totalement chargée pour une concentration en sel  $c_s = 0,239$  et une densité de greffage  $\rho_a = 1,01$ .

Comme nous l’avons vu dans le chapitre précédent, l’équilibre mécanique du système est assuré lors de la simulation de systèmes chargés en dynamique des particules dissipatives. Nous constatons que le profil de pression électrostatique (en bleu, axe de droite) est fonction du profil de densité des espèces chargées de notre système (voir figure 5.17). La valeur de la pression électrostatique est négative et son profil est compensé par la pression configurationnelle (en rouge). La somme de ces deux composantes donne un profil de pression total (en noir) parfaitement plat le long de l’axe normal à la surface de greffage et témoigne de l’équilibre mécanique au sein de la cellule de simulation.

## 5.6 Conclusion

Nous avons étudié dans ce chapitre l’effet de la densité de greffage  $\rho_a$ , de la fraction de charge  $f$  et de la concentration en sel  $c_s$  sur le comportement de brosses de polyélectrolytes.

Notre étude a mis en évidence la dépendance de la hauteur des brosses de polyélectrolytes à la densité de greffage. La dynamique des particules dissipative permet donc de reproduire un système de brosse de polyélectrolytes dans le régime osmotique non linéaire [142] et nos résultats sont en accord avec les lois d'échelles proposées par Seidel *et al.* [19, 21, 77].

L'étude de systèmes à différentes fractions de charge a également permis de comprendre de façon plus précise les différents phénomènes qui entrent en considération lors de la structuration de brosses de polyélectrolytes. Nous avons mis en évidence que le confinement des ions dans la brosse de polyélectrolytes assure l'écrantage des interactions électrostatiques et n'implique pas forcément une forte condensation des contre-ions dans le système. Nous avons également montré que la condensation des contre-ions est largement influencé par la densité de greffage du système.

Enfin, l'étude des brosses de polyélectrolytes à différentes concentrations en sel a montré que l'étude du régime de brosses salées est encore difficilement accessible en simulation malgré l'apport de la dynamique des particules dissipatives. Nos résultats ont par ailleurs confirmé les lois d'échelles caractéristiques du comportement de brosses de polyélectrolytes en présence d'électrolytes et sont en accord avec les précédents travaux réalisés en simulation moléculaire par Seidel *et al.* [23].

La dynamique des particules dissipatives a permis de modéliser un système de monobrosse de polyélectrolytes en présence explicite de solvant, de contre-ions et de sel. Les résultats obtenus sont en phase avec les résultats de simulation moléculaire et les différentes lois d'échelle caractérisant ces systèmes.

## INTERACTION ENTRE DEUX BROSSES DE POLYÉLECTROLYTES

---

APRÈS avoir étudié le comportement de brosse de polyélectrolytes greffées à une surface, nous présentons dans ce chapitre nos travaux sur des brosse de polyélectrolytes en interaction. Nous allons dans un premier temps étudier l'effet de la fraction de charge  $f$  pour une distance de séparation fixée, avant de nous intéresser à l'influence de la compression. Nous montrerons que le comportement des brosse de polyélectrolytes sous compression est influencé par la fraction de charge  $f$  et la densité de greffage  $\rho_a$ .

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 2, la structure des brosse de polyélectrolytes est due à la compétition entre les interactions électrostatiques, la pression osmotique des contre-ions confinés dans la brosse et l'élasticité des chaînes. Dans le cas de brosse en interaction, la présence d'une deuxième brosse de polyélectrolytes donne lieu à de nouvelles interactions stériques et électrostatiques qui modifient les propriétés structurales de ces systèmes. En fonction de la distance de séparation entre les deux brosse, les propriétés du système peuvent varier de façon significative. L'ensemble de ces interactions joue un rôle très important dans la structuration des brosse de polyélectrolytes lorsque ces systèmes sont comprimés et que le volume disponible pour le polymère diminue.



## 6.1 Définition du système

Les systèmes sont délimités par deux surfaces composées chacune par trois couches de particules (figure 6.1). Chaque couche est formée de  $27 \times 12$  particules formant un réseau hexagonal compact. Les deux surfaces ont été greffées aléatoirement avec 54 chaînes de polymères à l'aide du potentiel harmonique utilisé pour relier les particules entre elles (équation 3.7). Chaque chaîne est composée de  $N = 20$  particules de polymères. Pour une fraction de charge donnée, nous avons placé aléatoirement  $N_c = fN$  monomères chargés sur chaque chaîne de polymère. Chaque chaîne présente donc une distribution de charge différente. Afin d'assurer l'électroneutralité du système,  $N_{ci} = f \times N_p \times N$  contre-ions sont ajoutés. Le nombre  $N_{ci}$  est donc de 2160 lorsque  $f = 1,0$  et de 1080 pour  $f = 0,5$ . Les interactions électrostatiques ont été évaluées avec la méthode PPPM. Les dimensions du système sont  $L_x = 16,7$  et  $L_y = 6,4$ . La dimension  $L_z$  qui correspond à la distance de séparation entre les surfaces greffées  $D$  a été fixée à 20 lors de l'étude de l'effet de la fraction de charge et varie de 13 à 40 lors de l'étude de la compression. Les simulations de systèmes comprimés ont été menées dans l'ensemble  $\mu VT$  et la valeur du potentiel chimique a été fixée à  $\mu = 11,0$ . Cette valeur a été calculée préalablement pour un système en équilibre sans interaction entre les deux brosses de polyélectrolytes où le nombre de particules de solvant  $N_s$  a été ajusté de telle façon que la densité soit  $\rho = 3,0$ . La boîte de simulation a été allongée suivant l'axe  $z$  et la hauteur de la boîte de simulation a été fixée à  $L'_z = 3L_z$ , afin que le volume de l'espace vide soit le double de l'espace occupé par le système. Le paramètre  $a_{ij}$  a été fixé à 25 pour toutes les interactions, ce qui revient à utiliser un solvant athermique. Les paramètres pour la force de non croisement ont été fixés à  $a_{ij}^{en} = 40,0$  et  $r_c^{en} = 0,8$ . Le pas d'intégration est de  $\delta t = 0,06\tau$  et chaque simulation se compose de 100000 pas d'équilibration et de 300000 pas d'acquisition.

## 6.2 Fraction de charge pour une séparation donnée

Nous avons tout d'abord étudié l'effet de la fraction de charge  $f$  sur un système de brosses de polyélectrolytes en interaction. Les systèmes ont été simulés sur une gamme de fractions de charge variant de  $f = 0$  à  $f = 1,0$ . La distance de séparation entre les deux surfaces a été fixée à  $D = 20$  et chaque surface est greffée avec 54 chaînes de polyélectrolytes. La densité de greffage de notre système de référence est

donc de  $\rho = 0,50$ . Les détails des systèmes simulés (nombre de particules de solvant  $N_s$ , contre-ions  $N_{ci}$ ) sont précisés dans le tableau 6.1. Comme nous l'avons vu dans la section 5.3, ce type d'étude correspond expérimentalement à une variation de pH de la solution qui influence le taux de dissociation des polyélectrolytes faibles.

$f$	$N_s$	$N_{ci}$	$\langle b \rangle$	$\langle z_m \rangle$	$\langle I \rangle$
0,0	5317	0	0,95	9,2	$5,0 \cdot 10^{-3}$
0,2	4885	432	0,96	10,0	$1,3 \cdot 10^{-2}$
0,4	4453	864	0,97	10,4	$2,1 \cdot 10^{-2}$
0,6	4021	1296	0,98	10,8	$2,4 \cdot 10^{-2}$
0,8	3589	1728	0,98	11,0	$2,8 \cdot 10^{-2}$
1,0	3157	2160	0,99	11,2	$3,1 \cdot 10^{-2}$

TABLE 6.1 – Hauteur de la brosse de polymères  $\langle z_m \rangle$ , interpénétration  $I$ , distance entre les monomères  $\langle b \rangle$ , nombre de particules de solvant  $N_s$  et de contre-ions  $N_{ci}$  pour des systèmes de brosses de PELs en interaction ayant une densité de greffage  $\rho_a = 0,50$  pour différentes fractions de charge  $f$ .

Les différentes fractions de charge étudiées sont présentées sur la figure 6.1 et les configurations permettent de se rendre compte de l'influence de l'augmentation de la fraction de charge sur la hauteur de la brosse de polyélectrolytes. Comme pour les monobrosses de polyélectrolytes présentées dans le chapitre précédent, les chaînes s'allongent lorsque les répulsions électrostatiques augmentent. Nous pouvons constater que pour de fortes fractions de charge, l'interpénétration entre les deux brosses devient non négligeable. Ces configurations montrent également qu'il est très difficile d'évaluer le confinement des contre-ions dans la brosse de polyélectrolyte. En effet, lorsque les brosses interagissent, il est impossible d'attribuer les contre-ions à l'une ou l'autre des brosses.

L'interpénétration moyenne  $\langle I \rangle$  entre les deux brosses, calculée à partir de la relation (2.72), ainsi que la hauteur moyenne  $\langle z_m \rangle$  des brosses et la distance moyenne entre les monomères liés sont données pour chaque système dans le tableau 6.1. Comme nous l'avons constaté dans le chapitre précédent, la distance moyenne entre les monomères augmente, tout comme la hauteur moyenne de la brosse de po-

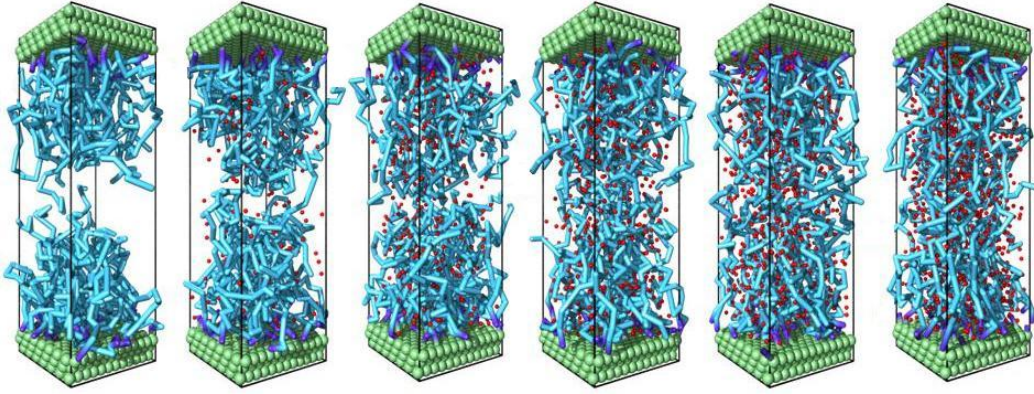


FIGURE 6.1 – Configurations de brosses de polyélectrolytes ( $\rho_a = 0,50$ ) en interaction pour différentes fractions de charge  $f$ . Les fractions de charges évoluent de  $f = 0$  (à gauche) à  $f = 1,0$  (à droite), par incrément de 20%. Les polyélectrolytes et les contre-ions sont représentés respectivement en bleu et rouge. Les particules de solvant ne sont pas représentées par souci de clarté.

lyélectrolytes, avec la fraction de charge. L'interpénétration moyenne  $\langle I \rangle$  entre les deux brosses en interaction augmente également avec la fraction de charge, conséquence directe de l'élongation des chaînes en raison des interactions électrostatiques.

Les profils de densité des monomères que nous avons utilisés pour évaluer la hauteur  $z_m$  et l'interpénétration  $\langle I \rangle$  moyennes sont donnés sur la figure 6.2. Les profils de densité montrent très clairement l'allongement des brosses de polyélectrolytes et l'augmentation de l'interpénétration entre les brosses. La variation de l'élongation des chaînes de polyélectrolytes est visible dès que  $f = 0,2$  et nous pouvons remarquer que les interactions électrostatiques ont un effet moindre sur le profil de densité des monomères dès lors que  $f$  devient supérieur à 0,6. Les profils de densité des monomères présentés sont paraboliques pour de faibles fraction de charge. Nous constatons néanmoins que lorsque  $f > 0,8$ ; les profils deviennent caractéristiques de brosses comprimées. Ces profils, dits *en palier* (*step-like* de l'anglais), traduisent la structuration des chaînes de polymères qui cherchent à limiter les interactions répulsives avec celles greffées sur la surface opposée.

Afin de comparer l'élongation des brosses en interaction avec celles des mono-

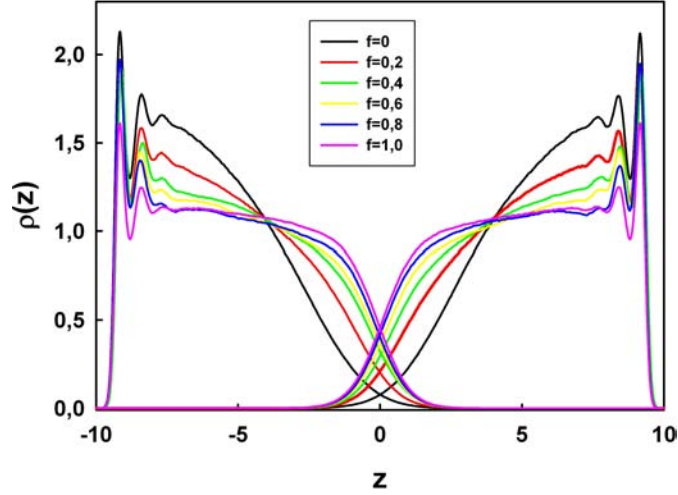


FIGURE 6.2 – Profils de densité des monomères pour différentes fractions de charge.

brosses étudiées dans le chapitre précédent, nous présentons sur la figure 6.3a les hauteurs moyennes des brosses par rapport à la longueur de leur contour  $L = Nb$ . La dépendance de la hauteur des brosses en interaction (en noir) avec la fraction de charge est moindre que pour les monobrosses de polyélectrolytes lorsque la densité de greffage est  $\rho_a = 0,50$  (en vert). Il est alors évident que l'élongation des chaînes avec la fraction de charge pour une densité de greffage donnée, est beaucoup plus important pour un système de monobrosse que pour deux brosses en interaction. La relation (2.40) n'est par contre pas utilisable pour caractériser l'évolution de la hauteur de brosses de polyélectrolytes en interaction en fonction de la fraction de charge. Nous présentons également sur la figure 6.3b l'évolution de l'interpénétration en fonction de la fraction de charge. Nous constatons que l'interpénétration augmente très nettement avec la fraction de charge. L'allongement des chaînes augmente donc de façon notable l'interpénétration entre les deux brosses en interaction malgré la présence d'interactions répulsives entre les brosses.

Les profils de charge locale des différents systèmes simulés sont donnés sur la figure 6.4. Quelle que soit la fraction de charge, l'électroneutralité est assurée suivant l'axe normal aux surfaces greffées. Un moment dipolaire est néanmoins présent pour  $z = 0$ , mais nous constatons que son amplitude diminue lorsque  $f$  augmente. Comme

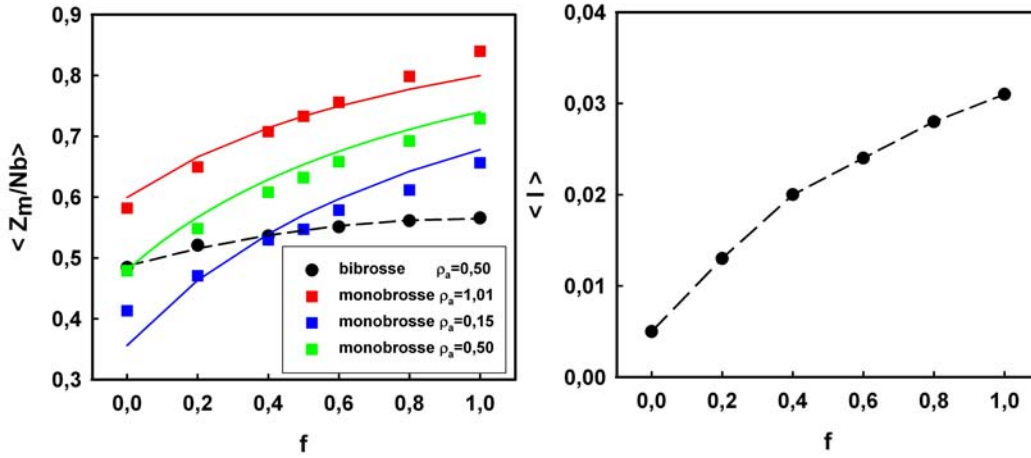


FIGURE 6.3 – (a) Hauteur des brosses de PELs en fonction de la fraction de charge. Comparaison entre les brosses en interaction (en noir) et les monobrosses (en couleur). Les courbes sont obtenues à partir de la relation (2.40). (b) Interpénétration entre les brosses en interaction en fonction de la fraction de charge.

nous l'avons expliqué précédemment, ce moment dipolaire est dû aux contre-ions qui ne sont pas confinés au sein de la brosse de polyélectrolytes. Dans le cas de brosses en interaction, l'augmentation de l'interpénétration avec la fraction de charge peut donc expliquer la diminution de ce moment dipolaire.

Nous présentons également sur la figure 6.5 les fonctions de distributions ions-polyélectrolytes. Ces distributions sont très semblables à celles obtenues pour un système de monobrosse de polyélectrolytes densément greffées (figure 5.9a). Chaque distribution est un pic qui se déplace vers les petites distances avec la fraction de charge. Il est difficile de comparer précisément ces distributions avec celles présentées en figure 5.9 car les densités de greffage des systèmes ne sont pas identiques. Nous pouvons tout de même constater que la distance entre chaque monomère et le contre-ion le plus proche est, comme nous l'avons montré pour une monobrosse, dépendante de la fraction de charge.

Nous estimons également la fraction de contre-ions condensés  $f_i$  à partir de ces

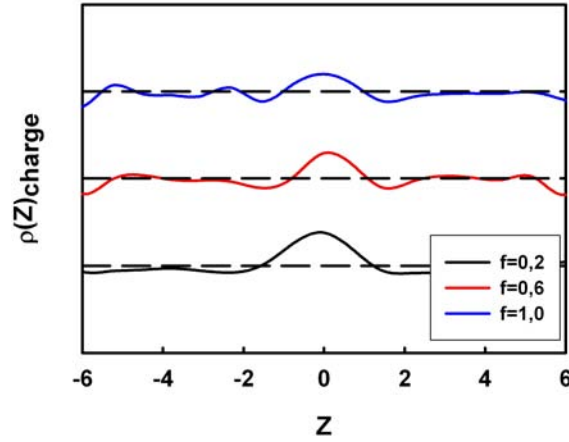


FIGURE 6.4 – Profils de charge locale des différents systèmes de brosses en interaction. Chaque ligne en pointillé noir correspond à l'axe des abscisses.

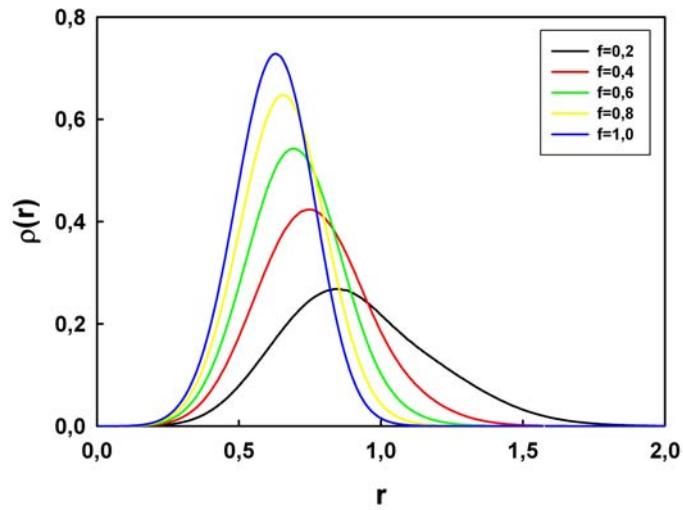


FIGURE 6.5 – Fonctions de distribution ion-polyélectrolyte pour différentes fractions de charge  $f$ .

distributions en évaluant le nombre de contre-ions situés à une distance inférieure à la distance de Bjerrum  $\lambda_B = 1,1$ . Les différentes fractions  $f_i$  sont reportées dans le tableau 6.2 dans lequel nous rappelons les résultats obtenus lors de l'étude de mono-

brosses. Même si les densités de greffage des systèmes simulés ne sont pas identiques, nous pouvons remarquer que les ions sont fortement condensés dans les brosses en interaction. Lorsque  $f = 0,2$ , la fraction  $f_i$  est plus petite que dans le cas d'une monobrosse où  $\rho_a = 1,01$  mais dès que  $f > 0,4$ , les fractions deviennent cependant très proches et dépassent les 99% pour  $f > 0,8$ . L'interpénétration entre les chaînes des deux brosses a donc tendance à augmenter la fraction d'ions condensés.

$f$	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
Brosses en interaction ( $\rho_a = 0,50$ )					
$f_i$	0,770	0,948	0,965	0,998	0,999
Monobrosses ( $\rho_a = 1,01$ )					
$f_i$	0,851	0,952	0,972	0,983	0,995
Monobrosses ( $\rho_a = 0,15$ )					
$f_i$	0,235	0,384	0,487	0,563	0,604

TABLE 6.2 – Fractions d'ions condensés  $f_i$  dans les brosses de PELs en interaction et dans les monobrosses en fonction de la fraction de charge  $f$ .

Nous constatons donc que les brosses en interaction présentent des propriétés similaires aux monobrosses de polyélectrolytes lorsque la fraction de charge augmente. Cependant, leur élongation due aux interactions électrostatiques est plus faible. Les chaînes de brosses de PELs en interaction limitent donc leur élongation afin de réduire les interactions répulsives avec les chaînes qui leur font face. Ce comportement sera discuté longuement dans la suite de ce chapitre lors de l'étude en compression des brosses de PELs.

### 6.3 Etude en compression

L'étude de brosses de polymères neutres en compression a déjà fait l'objet de nombreuses études expérimentales [143, 144] et de simulations [30, 31]. La compression de brosses de polyélectrolytes est quant à elle beaucoup plus rare en simulation moléculaire [25, 26] ou mésoscopique. A ce jour, seuls les travaux de Sirchabesan et Giassom [41] ont fait appel à la dynamique des particules dissipatives pour repro-

duire la compression de brosses de polyélectrolytes.

Nous nous proposons dans cette partie d'étudier le comportement de brosses de polyélectrolytes comprimées en fonction de la fraction de charge  $f$  et de la densité de greffage  $\rho_a$ . Afin de reproduire la compression d'un système de brosses en interaction, nous avons fait varier la distance de séparation  $D$  entre les deux surfaces greffées en maintenant le potentiel chimique du solvant constant. Pour cela, la simulation réalisée dans l'ensemble  $\mu VT$  fait varier le nombre de particules de solvant pour maintenir la valeur du potentiel chimique à  $\mu = 11,0$  en unité réduite à chaque taux de compression.

### 6.3.1 Fraction de charge

Afin de mieux comprendre l'effet de la compression sur un système de brosses de polyélectrolytes en interaction, nous avons simulé trois systèmes à différentes fractions de charge :  $f = 0$ ,  $f = 0,5$  et  $f = 1,0$ . Nous avons étudié un système neutre afin de pouvoir différencier les effets des interactions électrostatiques et les effets stériques sur nos systèmes. Chaque simulation a été réalisée à une distance de séparation  $D$  variant de  $D = 13$  à  $D = 40$ . Les différents systèmes simulés ainsi que les résultats d'intérêt sont détaillés dans le tableau 6.3.

La figure 6.6 présente quatre configurations pour une brosse totalement chargée ( $f = 1,0$ ) à différentes distances de séparation  $D$  variant de  $D = 15$  à  $D = 30$ . Nous pouvons remarquer que, quelle que soit la distance de séparation  $D$ , les chaînes sont fortement étendues dans la direction normale aux surfaces de greffage.

Les profils de densité des monomères pour les trois systèmes simulés sont donnés pour différentes distances de séparation sur la figure 6.7 en fonction de  $z/D$ . Comme attendu dans le cas de brosses neutres (figure 6.7a), les profils sont paraboliques lorsque la distance de séparation  $D$  est grande. Nous pouvons remarquer que lorsque la compression est très importante ( $D < 10$ ), les chaînes ont la possibilité de pénétrer de façon non négligeable dans la brosse opposée. Cette représentation en fonction de  $z/D$  laisse présager que la compression a tendance à structurer les monomères proches des surfaces. En effet, les pics présents au niveau des extrémités greffées sont de plus en plus importants lorsque  $D$  diminue. En réalité, la structura-



$f = 0$				$f = 0,5$			$f = 1,0$		
$D$	$z_m$	$I$	$Pzz$	$z_m$	$I$	$Pzz$	$z_m$	$I$	$Pzz$
13	8,0	$5,5 \cdot 10^{-2}$	31,9	8,0	$5,5 \cdot 10^{-2}$	33,9	8,1	$5,5 \cdot 10^{-2}$	37,0
14	8,5	$4,9 \cdot 10^{-2}$	30,1	8,5	$4,8 \cdot 10^{-2}$	31,7	8,5	$5,0 \cdot 10^{-2}$	34,4
15	9,0	$4,3 \cdot 10^{-2}$	28,8	9,0	$4,3 \cdot 10^{-2}$	30,1	9,0	$4,4 \cdot 10^{-2}$	32,4
16	9,4	$3,8 \cdot 10^{-2}$	27,6	9,4	$3,8 \cdot 10^{-2}$	29,0	9,5	$3,9 \cdot 10^{-2}$	30,9
17	9,8	$3,3 \cdot 10^{-2}$	27,0	9,8	$3,3 \cdot 10^{-2}$	28,3	9,8	$3,4 \cdot 10^{-2}$	29,5
18	10,1	$2,8 \cdot 10^{-2}$	26,1	10,2	$2,9 \cdot 10^{-2}$	27,4	10,3	$3,1 \cdot 10^{-2}$	28,6
19	10,6	$2,4 \cdot 10^{-2}$	25,8	10,5	$2,5 \cdot 10^{-2}$	26,9	10,6	$2,7 \cdot 10^{-2}$	27,8
20	10,8	$2,0 \cdot 10^{-2}$	25,3	11,0	$2,1 \cdot 10^{-2}$	26,1	11,1	$2,3 \cdot 10^{-2}$	27,2
21				11,2	$1,8 \cdot 10^{-2}$	25,5	11,4	$2,0 \cdot 10^{-2}$	26,8
22							11,7	$1,6 \cdot 10^{-2}$	26,3
25	11,5	$3,8 \cdot 10^{-6}$	24,6	12,1	$4,8 \cdot 10^{-3}$	24,6	12,8	$8,0 \cdot 10^{-3}$	25,1
26							13,0	$5,7 \cdot 10^{-3}$	24,8
28							13,2	$2,7 \cdot 10^{-3}$	24,4
30	11,7	$1,9 \cdot 10^{-7}$	24,6	12,4	$2,4 \cdot 10^{-5}$	24,2	13,4	$2,8 \cdot 10^{-4}$	24,2
35				12,6	0,0	24,2	13,4	0,0	24,1
40	11,7	0,0	24,6	12,6	0,0	24,2	13,4	0,0	24,1

TABLE 6.3 – Distance entre les surfaces  $D$ , hauteur moyenne de la brosse de polymères  $\langle z_m \rangle$ , interpénétration  $\langle I \rangle$  et pression  $\langle Pzz \rangle$  pour des systèmes de brosses de PELs en interaction ayant une densité de greffage  $\rho_a = 0,50$  pour différentes fractions de charge  $f$ .

tion des particules n'est pas plus grande lors d'une compression, cette zone a juste plus d'importance lorsque le profil est représenté en fonction de  $z/D$ .

La distance d'équilibre  $h_0$  d'un système de brosses de polymères est définie par l'épaisseur de la brosse lorsque l'interpénétration entre les deux brosses est nulle et que cette épaisseur est indépendante de la distance de séparation  $D$ . Pour les systèmes que nous avons simulés, nous avons considéré que la distance  $h_0$  est obtenue pour tous les systèmes lorsque la distance de séparation entre les surfaces est de  $D = 40$ . Ainsi, pour  $f = 0,0$  nous avons  $h_0 = 11,7$ ,  $h_0 = 12,6$  pour  $f = 0,5$  et

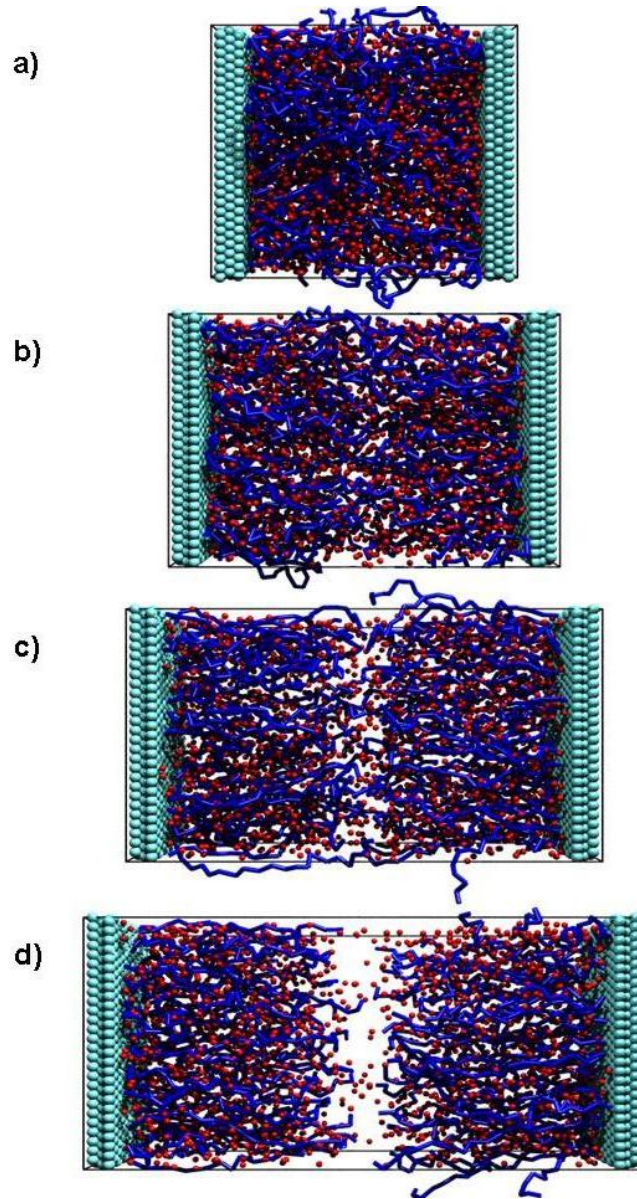


FIGURE 6.6 – Configurations de brosses de polyélectrolytes en interaction pour différentes distances de séparation entre les surfaces : (a)  $D = 15$ , (b)  $D = 20$ , (c)  $D = 25$  et (d)  $D = 30$ . Les codes couleurs utilisés sont identiques à ceux de la figure 6.1.

$h_0 = 13,4$  pour  $f = 1,0$ . Contrairement aux brosses neutres, qui entrent en interaction lorsque  $D \approx 2h_0$  [70, 88], avec  $h_0$  la hauteur de la brosse de polyélectrolytes en équilibre, nous pouvons remarquer sur les profils présentés en figure 6.7b et 6.7c, que des interactions sont observables pour des distances supérieures à  $D = 2h_0$ . Nous constatons que les brosses de polyélectrolytes se contractent pour un taux de compression plus élevé que les brosses neutres. Pour discuter l'aspect des profils, nous devons les confronter aux hauteurs moyennes des brosses de polyélectrolytes qui sont données dans le tableau 6.3. Dans le cas de brosses chargées  $f = 1,0$  ayant pour hauteur d'équilibre  $h_0 = 13,4$ , le profil de densité des brosses lorsque  $D = 30$  admet un léger point d'inflexion pour  $z/D \approx 0$ . Les interactions électrostatiques répulsives entre les deux brosses modifient donc la structure des extrémités des brosses même lorsque  $D > 2h_0$ . La nature du potentiel coulombien est directement responsable de ce comportement très particulier des brosses de polyélectrolytes en interaction. Cet effet est également rencontré sur les profils de densité des brosses chargées  $f = 0,5$  mais il intervient pour une plus grande distance de séparation ( $D = 24$ ). En effet, la hauteur  $h_0$  est plus petite pour  $f = 0,5$  ( $h_0 = 12,6$ ) que pour  $f = 1,0$  ( $h_0 = 13,4$ ), les interactions répulsives entre les brosses sont donc observées pour une compression plus importante. Hehmeyer et Stevens [26] avaient observé le même type de comportement dans leurs travaux réalisés à l'aide de modèles moléculaires.

Les profils de densité des brosses en interaction chargées ne sont donc pas paraboliques, même pour de grandes distances de séparation  $D$ . Ces profils adoptent un aspect en palier avec la diminution de  $D$ . Cette caractéristique est d'autant plus marquée que la fraction de charge  $f$  est importante.

La figure 6.8 propose les profils de densité des monomères, des contre-ions et du solvant pour deux systèmes totalement chargés pour deux distances de séparation :  $D = 15$  et  $D = 30$ . Il est intéressant de noter qu'à faible compression ( $D = 30$ , figure 6.8b), le profil de densité des contre-ions (en bleu) est très fidèle au profil des monomères chargés (en noir), à l'exception du milieu de la boîte de simulation où un excédent de contre-ions est présent. Comme le dénote le profil, ces contre-ions sont confinés dans l'une des deux brosses, mais leur accumulation à l'interface des deux systèmes permet un meilleur écrantage des interactions électrostatiques entre les deux brosses. Le profil de densité du solvant (en rouge, axe de droite) a, quant à lui, l'aspect attendu afin que le profil de densité total du système soit constant de valeur moyenne  $\rho = 3,09 \pm 0,03$  en unités réduites.

Dans le cas d'un système beaucoup plus comprimé ( $D = 15$ , figure 6.8a), le profil des brosses (en pointillés noirs) montre un palier très net. Il est important de noter que le profil de densité total des deux brosses (en noir) est quasiment plat sur l'ensemble de la boîte de simulation et que le profil de densité des contre-ions (en rouge) est quasiment identique. La compression d'un système de brosses de polyélectrolytes a donc tendance à homogénéiser la distribution des contre-ions suivant la direction normale aux surfaces greffées. Le profil de densité du solvant (en rouge) permet d'obtenir un profil de densité total constant et de valeur moyenne  $\rho = 3,24 \pm 0,05$  en unités réduites.

Afin d'estimer la variation de la hauteur moyenne  $\langle z_m \rangle$  des brosses de polyélectrolytes, nous avons tracé en fonction de la distance  $D/2h_0$  les hauteurs, normées par la longueur du contour  $L = Nb$ , sur la figure 6.9. Nous constatons que la hauteur de la brosse de polyélectrolytes diminue avec la distance  $D$ . Comme nous l'avons vu dans le cadre de l'étude de monobrosses de polyélectrolytes, l'élongation des chaînes est fonction de la fraction de charge du système. Ainsi, les deux brosses en équilibre chargées  $f = 1,0$  présentent une élongation de 67% alors que cette élongation n'est que de 58% pour les brosses neutres. A l'aide de ce graphique, nous pouvons identifier deux comportements très nets. Pour  $D > 2h_0$ , l'élongation des chaînes diminue faiblement lorsque la distance  $D$  décroît. Mais pour  $D < 2h_0$ , l'élongation des chaînes diminue beaucoup plus nettement avec  $D$ . En effet, les interactions répulsives sont beaucoup plus importantes lorsque la distance entre les surfaces greffées devient inférieure à la distance nécessaire aux brosses pour s'étendre. Nous constatons néanmoins que l'effet de la compression est sensiblement identique pour les trois systèmes lorsque  $D < 2h_0$ . Les valeurs reportées dans le tableau 6.3 montrent également que lorsque  $D < 17$ , les hauteurs des brosses sont très proches. L'effet de la fraction de charge sur la structuration des brosses en interaction est donc moindre lorsque le taux de compression devient important.

Nous avons également tracé la valeur du coefficient d'interpénétration, calculé à partir de la relation (2.72), en fonction de  $D/2h_0$  sur la figure 6.10. L'interpénétration entre les deux brosses augmente, quelle que soit la fraction de charge du système, lorsque  $D$  diminue. Nous constatons, pour un rapport  $D/2h_0$  donné, que l'interpénétration est plus faible pour un système chargé. L'évolution des coefficients d'interpénétration est cependant très proche pour les trois systèmes. Comme nous

l'avons constaté pour les hauteurs de brosses, les coefficients d'interpénétration calculés sont très similaires lorsque le système est fortement comprimé ( $D < 17$ ).

Nous rappelons que Murat et Grest [88] ont montré que l'interpénétration de brosses neutres évoluait suivant

$$I(D) \simeq (Nb^2/(h_0)^2)^{2/3}(D/2h_0)^{-4/3}(1 - (D/2h_0)^3). \quad (6.1)$$

Kumar et Seidel [25] ont obtenu une relation légèrement différente pour les brosses de polyélectrolytes

$$I(D) \simeq (Nb^2/h_0^2)^{5/3}(D/2h_0)^{-4/3}(1 - (D/2h_0)^3). \quad (6.2)$$

Nous avons confronté nos résultats à la relation (6.2) sur la figure 6.10 et nous constatons que nos résultats s'accordent favorablement avec ceux de Kumar et Seidel [25] pour  $D < 2h_0$ .

Nous avons également vérifié l'électroneutralité locale des systèmes simulés pour différentes distances de séparation. La figure 6.11 présente les profils de charge local suivant la direction normale aux surfaces greffées pour un système de brosses ( $f=1,0$ ) à différents taux de compression. Comme nous l'avons vu dans la section précédente, un moment dipolaire est visible lorsque la distance de séparation entre les surfaces est grande. Ce moment dipolaire disparaît lorsque  $D$  diminue. Le profil de densité des monomères des deux brosses est quasiment identique à celui des contre-ions. La compression d'un système de brosses en interaction a donc tendance à homogénéiser la distribution des contre-ions dans le système. Nous constatons également que la compression structure fortement les espèces chargées à proximité des surfaces greffées. Les effets dus aux interactions avec la surface sont présents sur la moitié du système.

Afin de vérifier la structuration du système sous l'effet de la compression nous avons représenté sur la figure 6.12 les fonctions de distributions pour les deux systèmes chargés. Comme nous l'avons constaté lors de l'étude de monobrosses de polyélectrolytes, l'augmentation de la charge du polymère diminue la distance entre chaque monomère et son contre-ion le plus proche. Le pic de chaque distribution est diminué de près de 20% lorsque la fraction de charge double. Nous constatons également que la distance entre les surfaces augmente notablement la condensation

des contre-ions. Les différentes fractions de contre-ions condensés  $f_i$  sont détaillées dans le tableau 6.4.

$D$	$f = 0,5$	$f = 1,0$
15	0,995	1,000
20	0,979	1,000
25	0,950	0,998
30	0,931	0,989

TABLE 6.4 – Fractions d’ions condensés  $f_i$  dans les brosses de PELs en fonction de la distance entre les surfaces  $D$  pour les deux systèmes étudiés.

Dans le cas du système de brosses complètement chargées, la condensation des contre-ions est très importante même lorsque les deux brosses ne sont pas en interaction ( $D=30$ ). La condensation est même totale lorsque la distance de séparation est inférieure à 20. Lorsque le système est chargé à moitié, la condensation des contre-ions est plus faible lorsque la distance  $D$  est importante mais augmente rapidement lors de la compression. Le système étant fortement comprimé lorsque la distance  $D$  diminue, il est assez logique que la condensation des contre-ions augmente quelle que soit la fraction de charge.

La compression de brosses de polyélectrolytes a généralement pour effet d’augmenter la pression au sein du système. Nous avons représenté l’évolution de la pression calculée lors de nos simulations en fonction de la distance de séparation entre les murs sur la figure 6.13. Pour quantifier l’évolution de la pression du système, nous faisons appel à la relation proposée par Pincus [5] (équation 2.75) :

$$\pi_0 \simeq fN\rho_a/D.$$

La théorie développée par Pincus [5] suppose que le profil de densité des monomères est uniforme dans la brosse de polyélectrolytes et prévoit l’évolution de la pression entre deux brosses de polyélectrolytes dans une solution en absence de sel. La relation suppose que la pression évolue en fonction de la distance de séparation  $D$  uniquement lorsque  $D < 2h_0$  et ne considère qu’une variation de la pression osmotique des contre-ions. Cette approche ne prend pas en compte les interactions

stériques qui interviennent à forte compression, ce qui peut expliquer pourquoi cette théorie n'est pas toujours vérifiée par certains résultats expérimentaux [80].

Nous avons confronté nos résultats aux prédictions de cette loi et nous constatons que, pour de forts taux de compression ( $D < 16$ ), nos calculs sont en accord avec la théorie de Pincus [5]. Nous pouvons également remarquer que la pression totale est plus importante quand la fraction de charge  $f$  est plus importante. L'évolution des pressions est néanmoins relativement proche pour les deux systèmes. Kumar et Seidel [25] ont mis en évidence, lors de simulations moléculaires, un changement de régime très net pour la pression lorsque  $D \approx 2h_0$ . La loi d'échelle qu'ils ont proposée prévoit une évolution de  $P$  avec  $1/D$  lorsque  $D > 2h_0$  et avec  $1/D^2$  pour  $D < 2h_0$ . Nos résultats de dynamique des particules dissipatives ne permettent pas de reproduire ce changement très net de régime.

Comme nous l'avons montré dans le chapitre 4, la composante de pression due aux interactions électrostatiques est relativement faible en comparaison de la composante configurationnelle de la pression. La figure 6.14 permet de rendre compte que ce constat est vérifié pour un système de brosses de polyélectrolytes en interaction. Nous présentons sur cette figure les composantes configurationnelle et électrostatique du système chargé  $f = 1,0$  à deux taux de compression. Nous constatons que pour les deux systèmes, la pression totale est constante et que les composantes électrostatiques sont très faibles. L'équilibre mécanique des systèmes simulés est donc vérifié quelle que soit la distance  $D$ . Comme nous l'avons montré précédemment, la présence d'interactions électrostatiques modifie la structure des brosses de polymères, et l'augmentation de pression du système est due à l'augmentation de la composante configurationnelle, et non à la composante électrostatique.

Pour conclure cette partie, nous présentons différents profils du potentiel chimique  $\mu$  pour différents systèmes sur la figure 6.15.

Nous constatons que le potentiel chimique des systèmes simulés est constant suivant la direction normale aux surfaces greffées et que l'équilibre chimique est respecté pour tous les systèmes. Les profils de potentiel chimique présentent les mêmes caractéristiques quelle que soit la fraction de charge ou la distance de séparation entre les surfaces. La valeur moyenne du potentiel chimique est de  $10,9 \pm 0,3$  en unités réduites pour tous les systèmes présentés sur la figure, ce qui est très proche de la

valeur fixée de  $\mu = 11,0$ .

### 6.3.2 Densité de greffage

Après avoir examiné l'effet de la fraction de charge d'un système de brosses de polyélectrolytes en interaction, nous nous sommes intéressés à l'influence de la densité de greffage  $\rho_a$  lors d'une compression. Nous avons pour cela simulé trois systèmes de brosses chargées  $f = 0,5$  à différentes densités de greffage :  $\rho_a = 0,25$ ,  $\rho_a = 0,17$  et  $\rho_a = 0,12$ . Nous avons également confronté ces résultats avec ceux obtenus pour  $\rho_a = 0,50$  de la partie précédente. Les systèmes sont formés par 27 chaînes sur chaque surface lorsque  $\rho_a = 0,25$ , 18 chaînes pour  $\rho_a = 0,17$  et 13 pour  $\rho_a = 0,12$ . Chaque système a été simulé à différentes distances de séparation variant de  $D = 15$  à  $D = 35$ . Les simulations ont également été réalisées dans l'ensemble  $\mu VT$  et la valeur du potentiel chimique a été fixée à  $\mu = 11,0$  en unités réduites.

Une configuration caractéristique de chaque système est présentée sur la figure 6.16 pour une distance de séparation entre les surfaces greffées  $D = 20$ . Comme pour tous les systèmes présentés dans ce manuscrit, les chaînes sont fortement étendues suivant la direction normale aux surfaces greffées et les brosses s'étendent lorsque la densité de greffage augmente.

$\rho_a = 0,25$				$\rho_a = 0,17$			$\rho_a = 0,12$		
$D$	$z_m$	$I$	$P_{zz}$	$z_m$	$I$	$P_{zz}$	$z_m$	$I$	$P_{zz}$
15	8,5	$4,3 \cdot 10^{-2}$	26,1	8,2	$4,0 \cdot 10^{-2}$	26,1	7,9	$3,7 \cdot 10^{-2}$	26,5
20	9,8	$1,3 \cdot 10^{-2}$	25,2	9,3	$9,4 \cdot 10^{-3}$	26,0	9,0	$6,8 \cdot 10^{-3}$	26,1
25	10,6	$7,9 \cdot 10^{-3}$	25,1	9,9	$3,3 \cdot 10^{-4}$	25,5	9,3	$1,6 \cdot 10^{-4}$	26,0
30	10,7	$6,3 \cdot 10^{-7}$	24,9	9,8	$1,6 \cdot 10^{-8}$	25,4	9,5	0,0	25,9
35	10,9	0,0	24,8	10,0	0,0	25,3	9,7	0,0	25,8

TABLE 6.5 – Distance entre les surfaces  $D$ , hauteur moyenne de la brosse de polymères  $\langle z_m \rangle$ , interpénétration  $\langle I \rangle$  et pression  $\langle P_{zz} \rangle$  pour des systèmes de brosses de polyélectrolytes en interaction chargées  $f = 0,5$  pour différentes densité de greffage  $\rho_a$ .

Les hauteurs moyenne des brosses  $\langle z_m \rangle$  sont reportées dans le tableau 6.5



avec les valeurs du coefficient d'interpénétration  $\langle I \rangle$  et de la pression  $\langle P_{zz} \rangle$ . Comme nous l'avons vu lors de l'étude de monobrosses de polyélectrolytes, la hauteur des brosses des systèmes simulés est influencée par la densité de greffage. En effet, la hauteur moyenne des systèmes augmente de près de 30% lorsque la densité de greffage passe de  $\rho_a = 0,12$  à  $\rho_a = 0,50$ .

Les profils de densité de chaque système simulé sont présentés sur la figure 6.17 et attestent de l'effet structurant de la densité de greffage sur les systèmes comprimés. Nous constatons que, lorsque la densité de greffage est faible ( $\rho_a < 0,25$ ) et que la distance de séparation est grande ( $D \geq 30$ ), les profils sont paraboliques. Les interactions électrostatiques entre les deux brosses sont alors assez faibles. Mais pour de faibles distances de séparation ( $D < 20$ ), les profils présentent un plateau. Cette caractéristique est d'autant plus marquée que la densité de greffage est importante. Nos résultats sont en accord avec les travaux expérimentaux de Tran *et al.* [145] qui ont montré une importante dépendance entre les profils de densité de brosses de polyélectrolytes en interaction et la densité de greffage. Ce comportement a également été identifié en simulation moléculaire [26] et en dynamique des particules dissipatives [41] mais les effets de la densité de greffage sur les profils de densité présentés étaient moins nets que ceux rencontrés lors de nos simulations.

Nous présentons également sur la figure 6.18 les hauteurs moyennes des brosses de polyélectrolytes  $\langle z_m \rangle$  normées par la distance de leur contour  $L = Nb$  en fonction de la distance  $D/2h_0$ . Comme nous l'avons constaté lors de l'étude de la fraction de charge, les brosses se contractent sous l'effet de la compression. Nous identifions deux régimes lors de la compression du système, un premier où la brosse se contracte faiblement puis un deuxième où la contraction est plus forte. Il est intéressant de noter que le changement de régime intervient plus tôt lors de la compression pour les systèmes moins greffés. Lorsque la densité de greffage est de  $\rho = 0,50$ , les brosses se contractent fortement lorsque  $D \approx 2h_0$  alors que le changement de régime intervient pour  $D/2h_0 = 1,2$  pour les systèmes les moins greffés. En effet, une faible densité de greffage permet aux chaînes de se contracter plus facilement lorsque la distance  $D$  diminue, les interactions électrostatiques et stériques au sein des brosses étant plus faibles. Nous constatons également que pour les deux systèmes faiblement greffés ( $\rho_a = 0,17$  et  $\rho_a = 0,12$ ), l'évolution de l'élongation des chaînes est très proche, vérifiant alors les hypothèses des théories excluant l'effet de la densité de greffage sur la hauteur de la brosse [5].

Nous avons également représenté l'évolution du coefficient d'interpénétration entre les deux brosses de polyélectrolytes sur la figure 6.19. L'interpénétration augmente pour tous les systèmes comprimés quelle que soit la densité de greffage. Nous constatons tout d'abord que l'évolution de l'interpénétration est quasiment identique pour les deux systèmes les moins greffés. Pour un rapport  $D/2h_0$  donné, l'interpénétration est plus importante lorsque la densité de greffage est plus faible. Les répulsions électrostatiques et stériques étant moins importantes en raison du nombre plus faible de chaînes de polyélectrolytes, les brosses peuvent s'interpénétrer plus facilement. Nous pouvons également remarquer, à partir des valeurs du tableau 6.5, que contrairement à l'étude en fraction de charge de la partie précédente, les hauteurs de brosses et les coefficients d'interpénétration ne sont pas identiques lorsque le taux de compression est important. L'effet de la densité de greffage lors de la compression de systèmes de brosses en interaction est donc plus important que l'effet de la fraction de charge.

Nous constatons que, pour un taux de compression donné, l'interpénétration est plus importante pour un système plus faiblement greffé. La diminution de la densité de greffage permet donc aux chaînes de pénétrer de façon plus importante dans la brosse opposée. Les interactions électrostatiques entre les brosses de polyélectrolytes ont donc un effet moins important sur l'interpénétration que la densité de greffage.

Nous avons également comparé nos résultats à la relation (6.2) et nous pouvons remarquer que les résultats s'accordent favorablement. En effet, la relation (6.2) n'utilise pas explicitement la densité de greffage  $\rho_a$  pour prévoir la variation de l'interpénétration mais la hauteur de la brosse à l'équilibre  $h_0$ . Comme nous l'avons montré précédemment, la valeur de  $h_0$  est très sensible à la densité de greffage. La valeur de  $h_0$  permet donc de prendre en compte implicitement la densité de greffage dans cette relation.

## 6.4 Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre les résultats de nos calculs sur des systèmes de brosses de polyélectrolytes en interaction en fonction de la fraction de charge  $f$  et de la densité de greffage  $\rho_a$  pour différents taux de compression.

Nous avons tout d'abord mis en évidence l'effet de la fraction de charge  $f$  pour une distance de séparation entre les surfaces greffées fixée à  $D = 20$ . Nous avons constaté un allongement des chaînes des brosses de polyélectrolytes en interaction avec la fraction de charge, mais cet allongement est moins important que pour une monobrosse. La présence d'une deuxième brosse modifie donc nettement la structuration des systèmes. L'interpénétration entre les brosses augmente également avec la fraction de charge en raison de l'allongement des chaînes. Comme nous l'avons démontré lors de l'étude de monobrosses de polyélectrolytes, la condensation des contre-ions dans la brosse de polyélectrolytes est grandement influencée par la fraction de charge des chaînes. Le profil de densité des monomères est également modifié avec la fraction de charge et présente un plateau lorsque les chaînes sont complètement chargées.

Nous avons par la suite montré l'influence de la fraction de charge  $f$  sur le comportement des brosses lors de la compression du système. La fraction de charge tend à allonger les chaînes même lorsque le système est comprimé suivant la direction normale aux surfaces de greffage. Les profils de densité des monomères présentent un profil *en palier* très marqué lorsque la distance de séparation entre les surfaces diminue, traduisant le changement de conformations des chaînes de polyélectrolytes. Les chaînes ont tendance à s'effondrer afin de limiter les interactions avec la brosse opposée. Nous avons également montré que la distribution des contre-ions devenait homogène pour de forts taux de compression et que l'électroneutralité locale était, dans ces conditions, respectée suivant la direction de non homogénéité du système. Nous avons constaté que l'effet de la fraction de charge sur l'élongation des chaînes est important mais que l'évolution de la hauteur est sensiblement identique quelle que soit la fraction de charge des brosses.

L'interpénétration entre les brosses augmente avec la compression mais le coefficient d'interpénétration est plus faible pour une brosse chargée pour une valeur de  $D/2h_0$  donnée. Nos résultats sont en accord avec la loi d'échelle (équation (6.2)) proposée par Kumar et Seidel [25], et ce, quelle que soit la fraction de charge des brosses simulées. Nos conclusions sont donc cohérentes avec les hypothèses de nombreux travaux expérimentaux [38, 40, 39] et théoriques [26, 41] qui considèrent que la présence d'interactions électrostatiques diminue l'interpénétration entre deux brosses chargées en interaction.

Nous avons également mis en évidence l'augmentation de pression due à la compression des systèmes et nos résultats valident la loi d'échelle (équation (2.75)) proposée par Pincus [5] pour de forts taux de compression. Enfin, nous avons montré que les équilibres mécanique et chimique des systèmes simulés étaient respectés.

Pour conclure ce chapitre nous avons étudié l'effet de la densité de greffage  $\rho_a$  lors d'une compression. Nous avons montré que les effets stériques entre les chaînes de polyélectrolytes jouent un rôle plus important sur la structuration des brosses que la fraction de charge. La contraction des chaînes intervient plus rapidement lors d'une compression lorsque la densité de greffage est moins importante. Le calcul du coefficient d'interpénétration entre les brosses valide également la relation proposée par Kumar et Seidel [25], même si cette dernière ne prend pas explicitement en compte la densité de greffage.

La dynamique des particules dissipatives permet donc de reproduire correctement le comportement de brosses de polyélectrolytes en interaction. Les résultats obtenus s'accordent favorablement avec les résultats expérimentaux et simulés sur des systèmes comparables. Nous avons également montré que les lois d'échelle établies pour caractériser l'évolution de la pression et de l'interpénétration de ces systèmes sont en accord avec nos calculs [146].

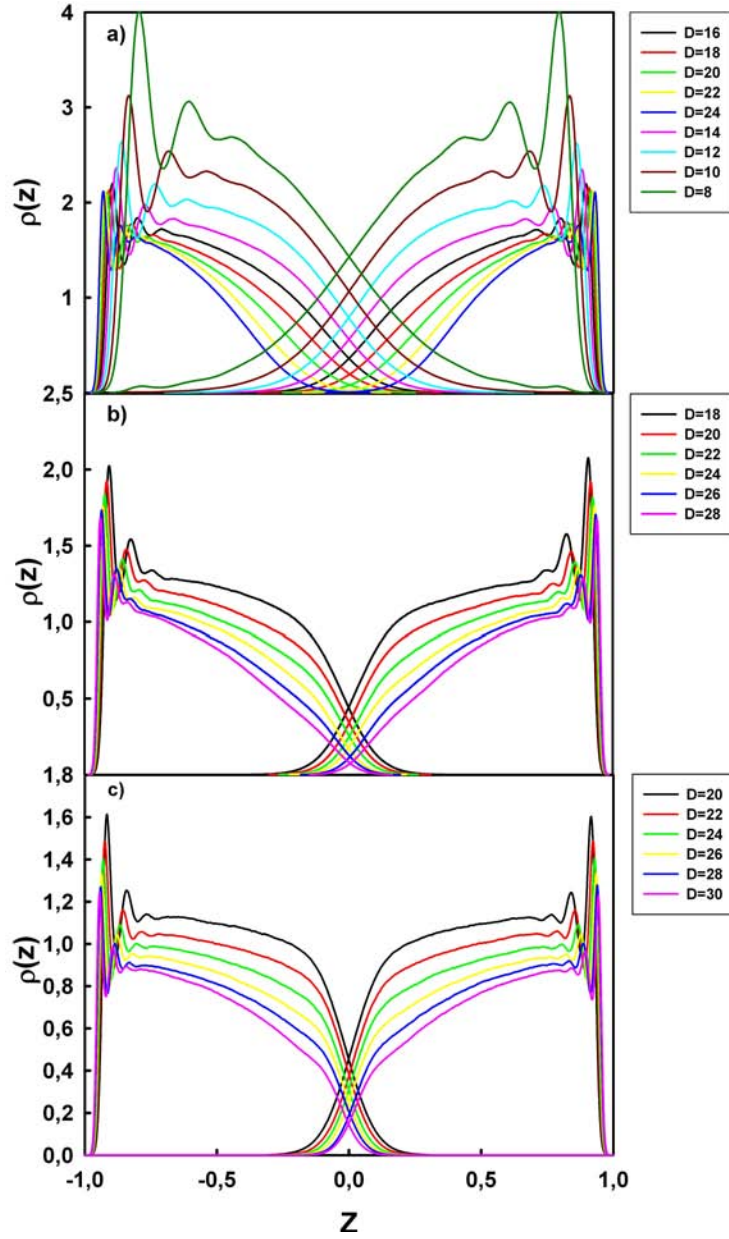


FIGURE 6.7 – Profils de densité des monomères de brosses de polyélectrolytes pour différentes distances de séparation  $D$  et fraction de charge : (a)  $f = 0$ , (b)  $f = 0,5$  et (c)  $f = 1,0$ .

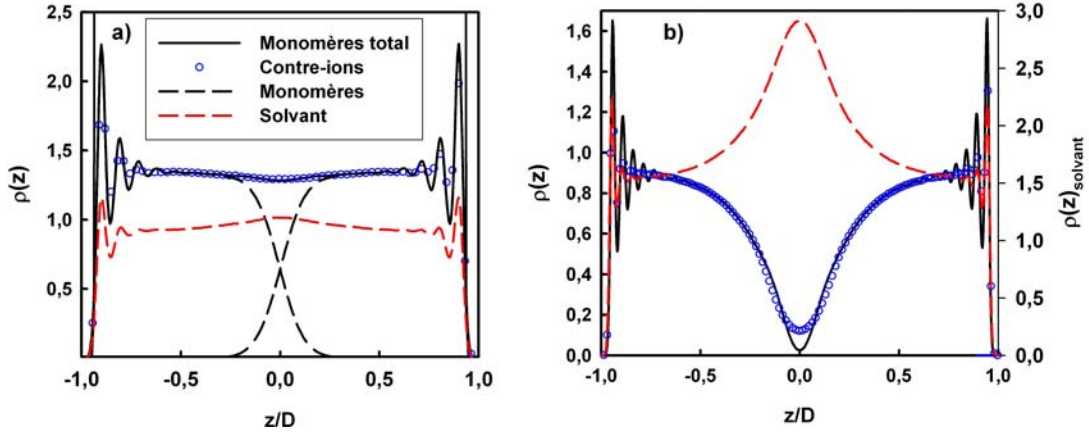


FIGURE 6.8 – Profils de densité des monomères, des contre-ions et du solvant pour des brosses de polyelectrolytes pour deux distances de séparation  $D$  : (a)  $D = 15$  et (b)  $D = 30$ .

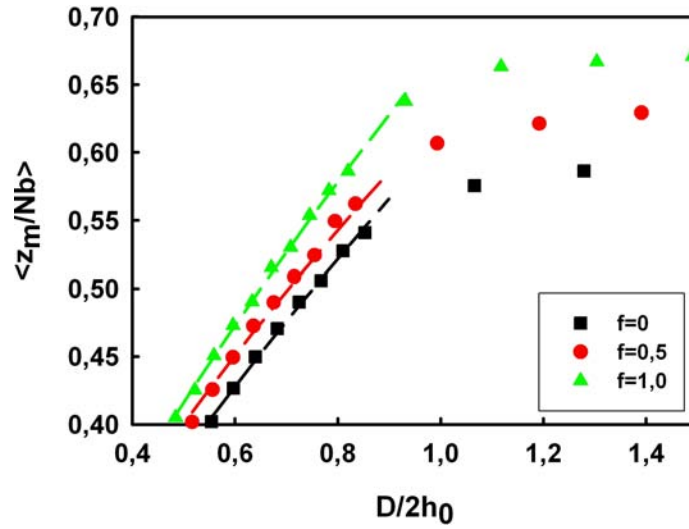


FIGURE 6.9 – Hauteur des brosses de PELs en interaction en fonction de la distance  $D/2h_0$  pour différentes fractions de charge  $f$ .

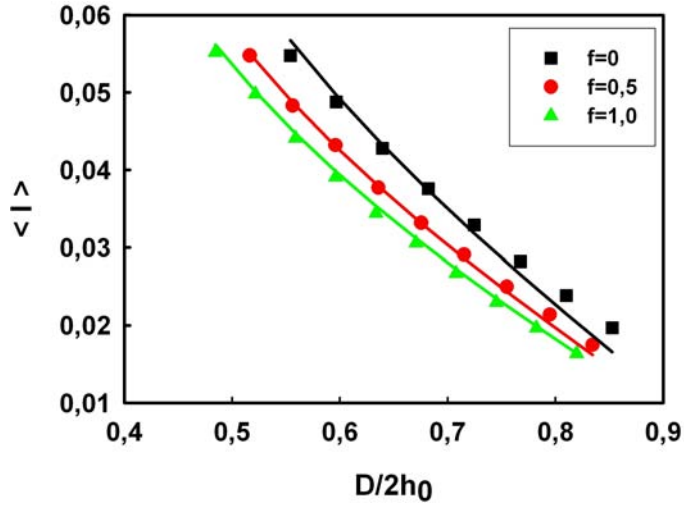


FIGURE 6.10 – Coefficient d’interpénétration pour des brosses de polyélectrolytes pour différentes distances de séparation  $D$ . Les symboles sont les résultats de nos simulations et les courbes sont obtenues à partir de la relation (6.2).

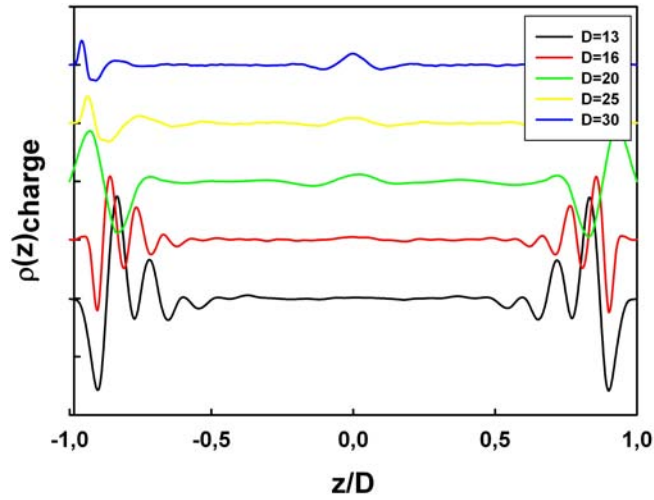


FIGURE 6.11 – Profils de charge locale des brosses de PELs en interaction pour différentes distances de séparation  $D$ .

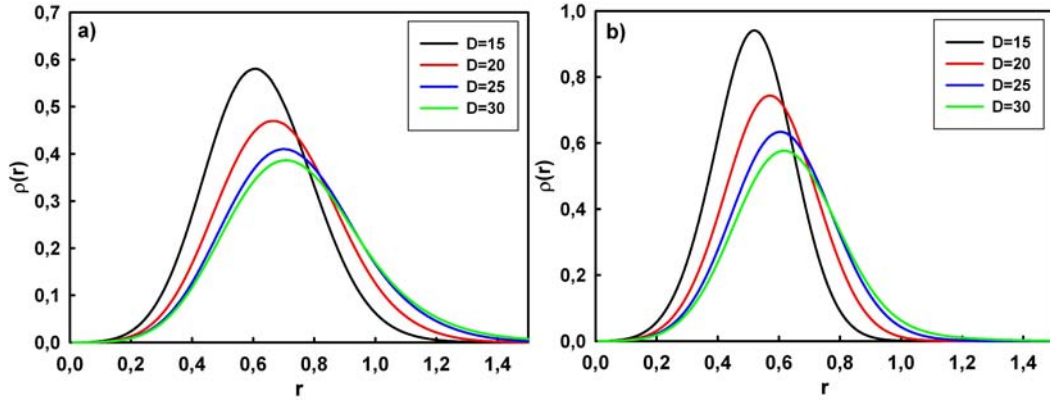


FIGURE 6.12 – Fonctions de distribution ion-polyélectrolytes pour différentes distance de séparation entre les surfaces  $D$  pour deux fractions de charge : (a)  $f = 0,5$  et (b)  $f = 1,0$ .

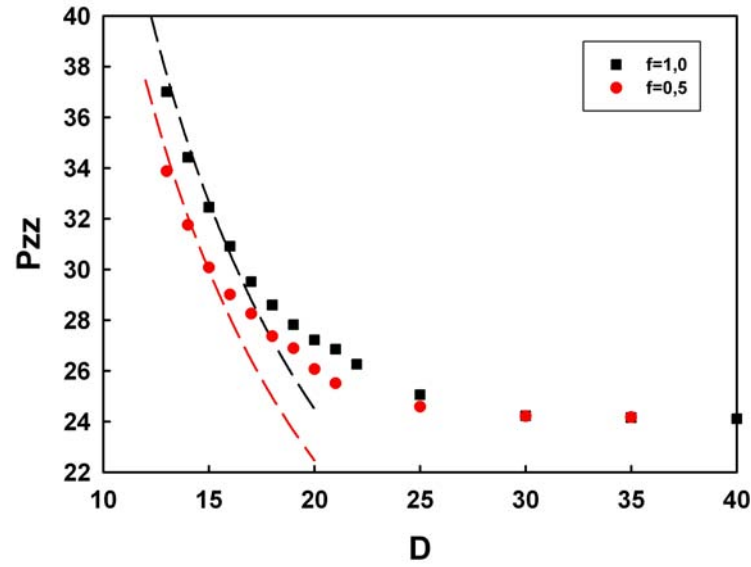


FIGURE 6.13 – Pression des différentes brosses de polyelectrolytes en fonction de la distance de séparation entre les surfaces  $D$  pour différentes fractions de charge. Les courbes en pointillés ont été obtenues à partir de la relation (2.75).



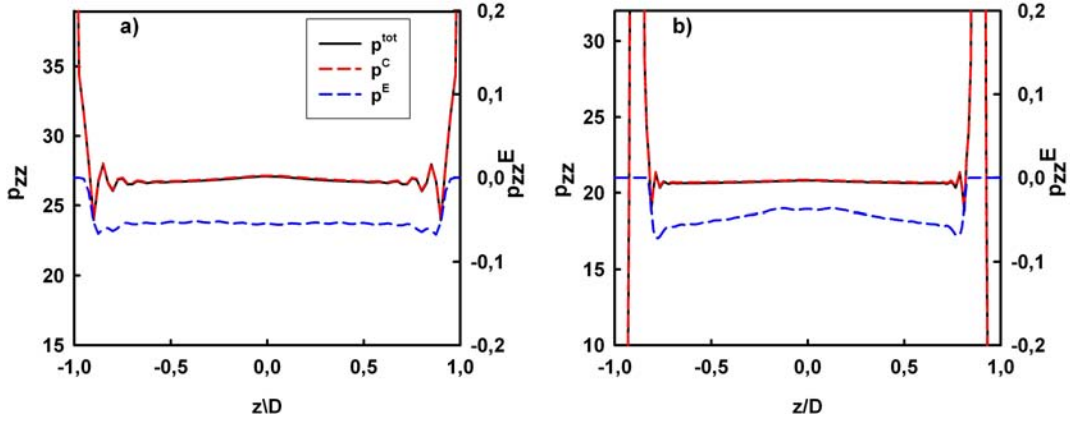


FIGURE 6.14 – Profils de pressions configurationnelle, électrostatique et total de brosses en interaction chargées  $f = 1,0$  pour deux distances de séparation : (a)  $D = 15$  et (b)  $D = 35$ .

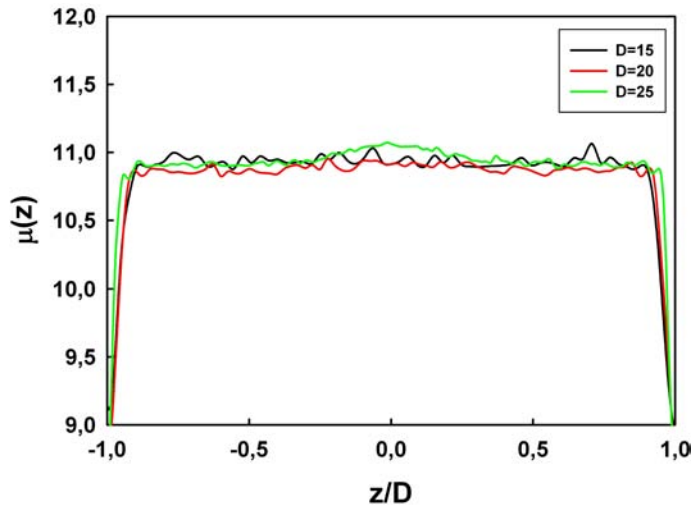


FIGURE 6.15 – Profils du potentiel chimique pour un système de brosses de PELs chargées  $f = 1,0$  à différentes distance de séparation  $D$ .

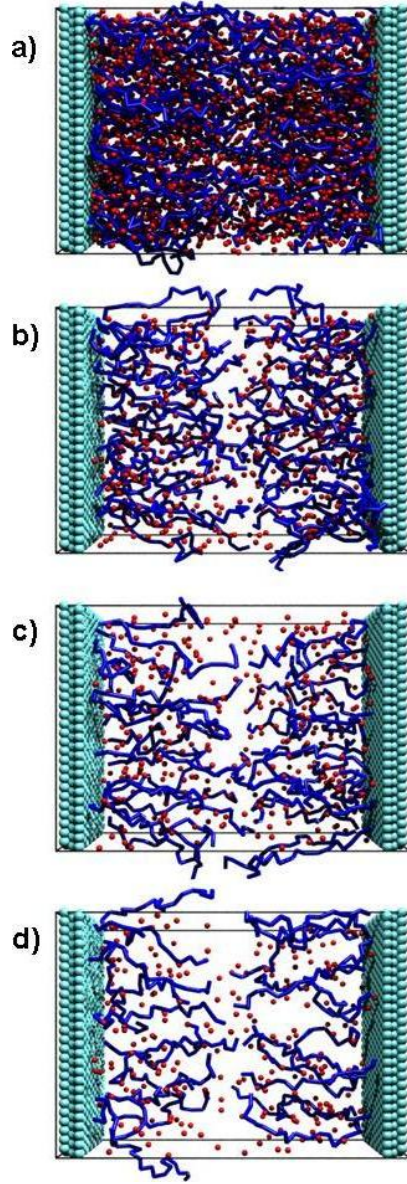


FIGURE 6.16 – Configurations de brosses de polyélectrolytes en interaction pour une distance de séparation entre les murs de  $D = 20$  et pour différentes densités de greffage : (a)  $\rho_a = 0,50$ , (b)  $\rho_a = 0,25$ , (c)  $\rho_a = 0,17$  et (d)  $\rho_a = 0,12$ .

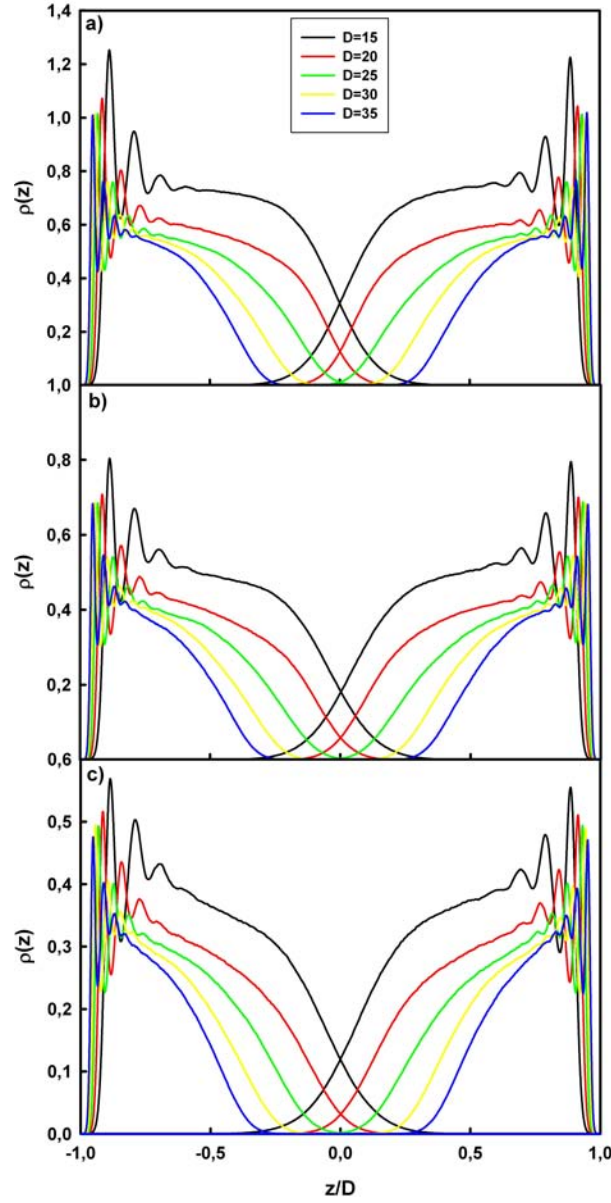


FIGURE 6.17 – Profils de densité des monomères de brosses de PELs pour différentes distances de séparation  $D$  et densité de greffage : (a)  $\rho_a = 0,25$ , (b)  $\rho_a = 0,17$  et (c)  $\rho_a = 0,12$ .

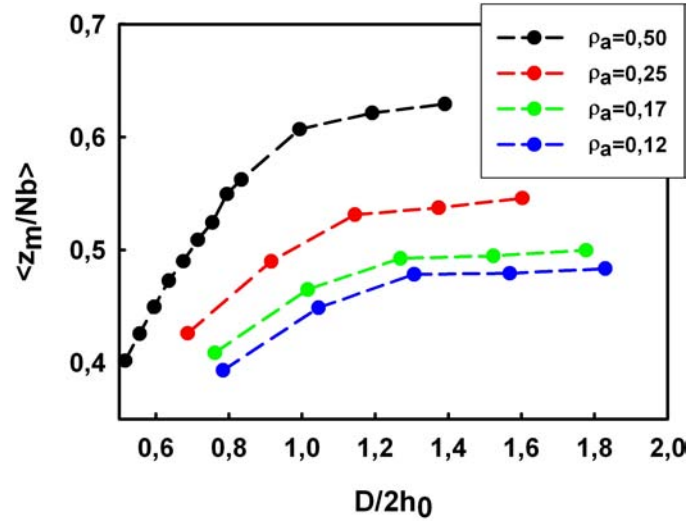


FIGURE 6.18 – Hauteur des brosses de polyélectrolytes en interaction en fonction de la distance  $D/2h_0$  pour différentes densités de greffage  $\rho_a$ .

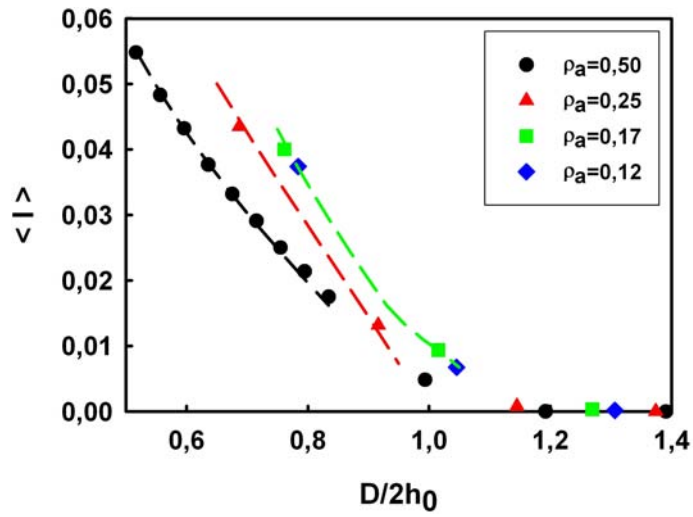


FIGURE 6.19 – Coefficient d'interpénétration pour des brosses en interaction pour différentes densité de greffage  $\rho_a$ .



---

## PROPRIÉTÉS RHÉOLOGIQUES DE BROSSES DE POLYÉLECTROLYTES

---

### 7.1 Introduction

Le greffage de polymères à une surface afin de réduire le coefficient de friction entre deux surfaces a été largement étudié durant les deux dernières décennies d'un point de vue expérimental [70, 143] et calculatoire [29, 31]. De nombreux travaux montrent que l'usage de brosses de polyélectrolytes permet d'obtenir une réduction encore plus importante du coefficient de friction [34, 35, 36, 38, 39]. Les applications faisant appel à ces propriétés sont nombreuses, spécialement en biolubrification, et ouvrent de nouvelles perspectives dans la création de surfaces lubrifiées pour des implants biologiques.

Les dispositifs expérimentaux à force de surface (dits SFA de l'anglais *Surface Force Apparatus*) ont été couramment utilisés pour caractériser les interactions entre deux surfaces recouvertes de chaînes de polymères. Ce type de dispositif permet de mesurer la force normale entre deux brosses à l'équilibre [10, 65] mais également lorsque le système est soumis à une force de cisaillement [3, 143, 147]. Les profils de forces ainsi obtenus ont été interprétés à l'aide d'études théoriques [8, 59, 67] et comparés à ceux calculés par simulation moléculaire [71, 148, 149]. Cependant, il est très difficile d'accéder à la structure moléculaire des brosses de polymères comprimées ou soumises à une force de cisaillement.

Les propriétés lubrifiantes mesurées avec des brosses de polymères ont été en

partie expliquées par leur résistance à l'interpénétration. Les répulsions stériques constatées lorsque les brosses entrent en interaction sont dues à l'entropie configurationnelle des chaînes [70, 144, 150] et ont pour conséquence la contraction des brosses de polymères. Les mécanismes gouvernant ce type d'interactions ont été en partie expliqués par Klein [144] mais de nombreuses questions demeurent ouvertes.

Dans le cas de brosses de polyélectrolytes, la présence d'interactions électrostatiques répulsives limite l'interpénétration entre les deux brosses. La contraction des brosses de polyélectrolytes est plus marquée que pour les brosses neutres en raison de la nature des interactions coulombiennes qui agissent à plus grandes distances [34, 151]. Ce phénomène s'explique par la pression osmotique des contre-ions libres confinés dans la brosse de polyélectrolytes [5, 20, 82]. En effet, comme nous l'avons montré dans le chapitre précédent, la présence de charges électrostatiques sur les chaînes de polymères diminue l'interpénétration de brosses en interaction lorsqu'elles sont comprimées.

La présence de contre-ions mobiles entre les deux brosses peut également expliquer la diminution du coefficient de friction de ces systèmes. Il a été démontré par Raviv et Klein [37] que les contre-ions situés à l'interface des deux brosses en interaction présentent des propriétés lubrifiantes très importantes en raison d'une grande mobilité. Le comportement lubrifiant des contre-ions à l'interface de brosses en interaction a également été constaté récemment pour différents systèmes de polyélectrolytes [152].

L'étude de ces systèmes se concentre aujourd'hui sur des brosses de polyélectrolytes biocompatibles et peu toxiques tels que le poly(éthylène glycol), PEG, greffé sur une surface de mica en présence d'eau [35, 36]. Ce type de système permet de limiter l'adsorption de protéines et le développement de bactéries et ouvre ainsi la possibilité de création de matériaux biolubrifiants. De nombreuses études se concentrent également sur l'effet de la concentration en sel sur de tels systèmes. En effet l'utilisation médicale de brosses de polyélectrolytes implique la présence de concentration en sel de l'ordre de  $0,1 \text{ molL}^{-1}$  qui peuvent modifier le comportement des brosses en interaction [38, 80]. De tels systèmes sont néanmoins limités par leur résistance au cisaillement. En effet, la liaison entre la chaîne de polyélectrolytes et la surface peut s'avérer trop faible pour résister à certaines forces de cisaillement [153].

La combinaison des interactions stériques et électrostatiques confère aux brosses de polyélectrolytes des propriétés impossibles à retrouver dans d'autres types de lubrifiant. Le but de ce chapitre est donc d'essayer de vérifier, à l'aide de la dynamique des particules dissipatives, les différentes hypothèses permettant d'expliquer l'effet lubrifiant des brosses de polyélectrolytes.

Comme nous l'avons vu dans les chapitres précédents, des paramètres tels que la densité de greffage  $\rho_a$ , la fraction de charge  $f$  ou la concentration en sel ajouté  $c_s$  modifient notablement la structure des brosses de polyélectrolytes et donc ses propriétés mécaniques. Le travail présenté dans ce chapitre se concentre sur l'étude en compression d'un système à une densité de greffage de  $\rho_a = 0,50$  sans sel pour trois fractions de charge :  $f = 1,0$ ,  $f = 0,5$  et  $f = 0,0$ .

## 7.2 Définition du système

Le système modélisé dans le chapitre précédent (section 6.1) est utilisé lors de cette étude. Nous avons utilisé lors de cette étude un taux de cisaillement  $\dot{\gamma}_a$  variant de 0,02 à 0,10 et un pas d'intégration de  $\delta t = 0,02\tau$ .

## 7.3 Cisaillement de brosses de polyélectrolytes

Afin d'étudier le comportement des brosses de polyélectrolytes soumises à une force de cisaillement, nous avons tout d'abord simulé un système complètement chargé  $f = 1,0$  à différents taux de cisaillement  $\dot{\gamma}_a$  variant de 0,02 à 0,10. Le système a été simulé pour deux distances de séparation :  $D = 17$  et  $D = 25$ .

Le coefficient de friction  $\zeta$  a été évalué à partir de la relation (3.68) que nous rappelons ici :

$$\zeta(z) = -\frac{\langle P_{xz}(z) \rangle}{\langle P_{zz}(z) \rangle}.$$



La figure 7.1 présente le profil de friction local  $\zeta(z)$  du système lorsque  $D = 17$  pour différentes valeurs du taux de cisaillement.

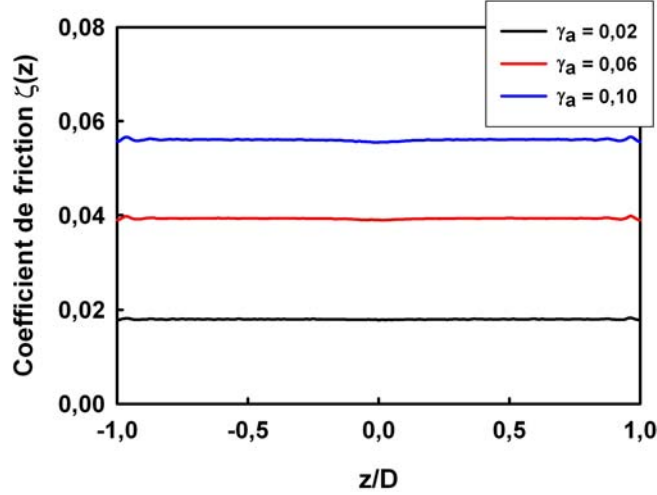


FIGURE 7.1 – Profil de friction pour le système de brosses de PELs lorsque  $D = 17$  pour différents taux de cisaillement  $\dot{\gamma}_a$ .

Nous constatons que, quelle que soit la valeur du cisaillement, le profil calculé à partir des composantes normales  $P_{zz}$  et tangentielle  $P_{xz}$  du tenseur de pression, est constant suivant la direction  $z$ . Cette caractéristique est indispensable pour calculer un coefficient de friction moyen. Elle doit être vérifiée à chaque simulation sachant que son calcul n'est pas trivial lorsque des interactions électrostatiques sont à considérer. Nous remarquons également que la valeur moyenne du coefficient de friction augmente avec le taux de cisaillement.

Les valeurs de coefficient de friction sont reportées dans le tableau 7.1 et montrent une très nette augmentation de la friction avec le taux de cisaillement. Nous avons tracé cette évolution sur la figure 7.2a et nous constatons que l'augmentation de la friction est quasi linéaire pour un taux de cisaillement variant de  $\dot{\gamma}_a = 0,02$  à  $0,10$  et ce pour les deux distances de séparation. Le graphique montre également que cette augmentation est plus importante lorsque le système est plus comprimé. En effet, l'interpénétration (tableau 7.1) est 20 fois plus importante pour une distance de sé-

paration  $D = 17$  que pour  $D = 25$ . Comme il a été démontré lors de simulations de brosses de polymères neutres [31], l'interpénétration entre les deux brosses joue un rôle très important dans l'évolution du coefficient de friction.

$\dot{\gamma}_a$	$\langle z_m \rangle$	$\langle I \rangle$	$\langle \zeta \rangle$	$\langle \eta_{min} \rangle$
$D = 17$				
0,02	9,5	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$	2,5
0,04	9,4	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$2,9 \cdot 10^{-2}$	1,9
0,06	9,4	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$3,9 \cdot 10^{-2}$	1,7
0,08	9,3	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$4,8 \cdot 10^{-2}$	1,5
0,10	9,3	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$5,6 \cdot 10^{-2}$	1,3
$D = 25$				
0,02	12,1	$7,2 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	1,20
0,04	12,0	$5,5 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	1,07
0,06	12,0	$4,2 \cdot 10^{-3}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$	1,01
0,08	11,9	$3,4 \cdot 10^{-3}$	$3,4 \cdot 10^{-2}$	0,95
0,10	11,8	$3,3 \cdot 10^{-3}$	$4,1 \cdot 10^{-2}$	0,90

TABLE 7.1 – Hauteur moyenne de la brosse de polymères  $\langle z_m \rangle$ , interpénétration  $\langle I \rangle$ , friction  $\langle \zeta \rangle$  et viscosité minimale moyenne  $\langle \eta_{min} \rangle$  pour des systèmes de brosses de PELs en interaction ayant une densité de greffage  $\rho_a = 0,50$  pour différentes distances de séparation  $D$  et valeur du taux de cisaillement  $\dot{\gamma}_a$ .

Nous présentons également sur la figure 7.2b l'évolution de la viscosité minimale moyenne  $\langle \eta_{min} \rangle$  en fonction du taux de cisaillement. La viscosité a été évaluée à partir de la relation (3.69) et nous avons retenu le minimum du profil  $\eta_{min}$  à  $z = 0$  pour caractériser le système. Nous avons constaté assez logiquement que la viscosité minimale diminue lorsque le taux de cisaillement augmente et que cette diminution est plus forte lorsque le système est comprimé. Nous remarquons également que la viscosité d'un système comprimé est plus importante que pour un système où les brosses interagissent peu.

L'examen des hauteurs de brosses données dans le tableau 7.1 montre que la variation du taux de cisaillement a peu d'influence sur cette grandeur. Nous constatons

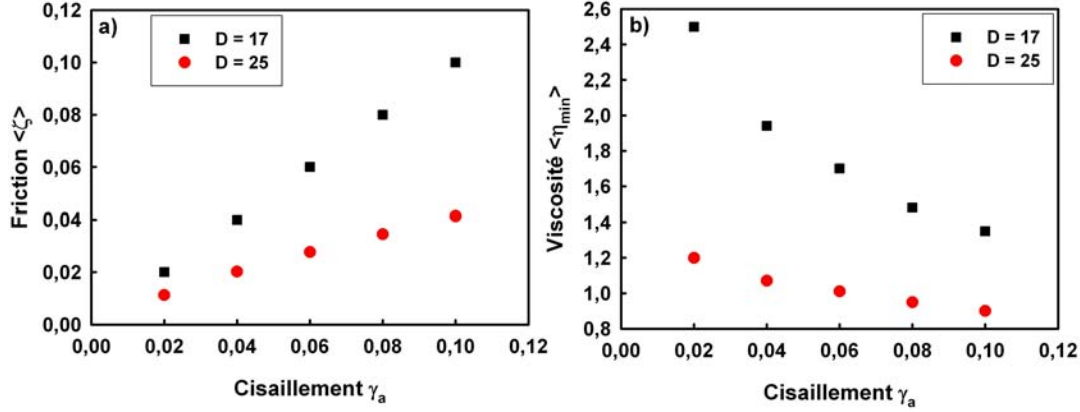


FIGURE 7.2 – (a) Coefficient de friction  $\langle \zeta \rangle$  et (b) viscosité minimale  $\langle \eta_{min} \rangle$  moyenne pour un système de brosses de PELs chargé  $f = 1,0$  à deux distances de séparation  $D$ .

néanmoins que l'épaisseur de la brosse diminue faiblement, de l'ordre de 3%, lorsque le taux de cisaillement augmente. Les profils de densité des monomères présentés sur la figure 7.3a montrent que l'aspect des profils n'est que peu modifié par le taux de cisaillement appliqué. Nous constatons également que l'interpénétration entre les deux brosses diminue lorsque  $\dot{\gamma}_a$  augmente. Ces comportements sont très proches de ceux rencontrés lors de l'étude de brosses de polymères neutres [31], la présence d'interactions électrostatiques ne modifie donc pas fondamentalement les propriétés structurales des brosses de polymères.

Cependant, il est intéressant de constater que le profil de charge local (figure 7.3b) est notablement modifié par la variation du taux de cisaillement. En effet, nous constatons une accumulation des contre-ions à l'interface entre les deux brosses lorsque  $\dot{\gamma}_a$  augmente. La condensation des contre-ions n'est quant à elle pas modifiée lorsque le taux de cisaillement augmente et approche les 100%. Cette accumulation de contre-ions intervient alors que l'interpénétration entre les brosses diminue et peut expliquer les propriétés lubrifiantes des brosses de polyélectrolytes. Comme nous l'avons rappelé en introduction, de nombreux travaux suggèrent que la présence de contre-ions à l'interface des brosses de polyélectrolytes soumises à une force de cisaillement jouent un rôle lubrifiant.

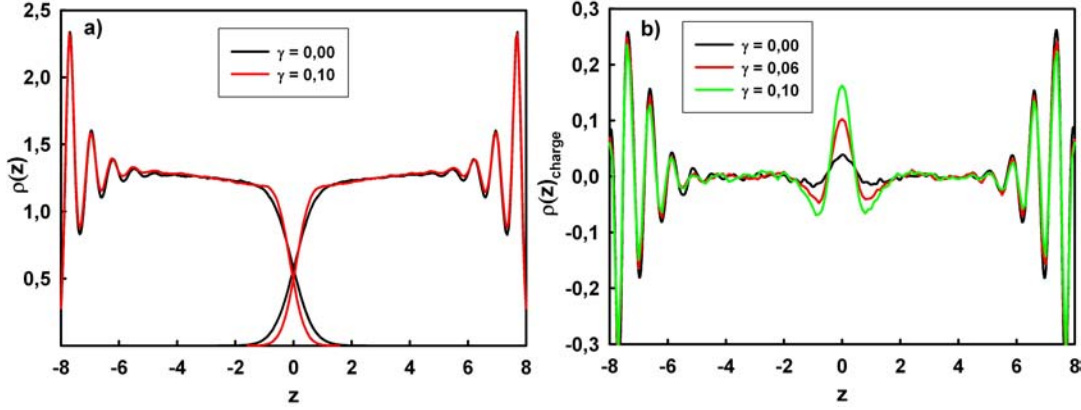


FIGURE 7.3 – (a) Profils de densité des monomères et (b) profils de charge locale pour différents taux de cisaillement.

Nous avons par la suite étudié le système pour trois fractions de charge différentes :  $f = 0,0$ ;  $f = 0,5$  et  $f = 1,0$ . Nous avons choisi un taux de cisaillement  $\dot{\gamma}_a = 0,06$  et plusieurs simulations ont été effectuées pour différentes distances  $D$  entre les surfaces greffées afin d'étudier la variation du coefficient de friction avec la compression. La valeur  $\dot{\gamma}_a = 0,06$  a été choisie de façon à avoir une réponse significative au cisaillement et des profils (température, pression, potentiel chimique) homogènes dans la cellule de simulation. Les différents systèmes simulés ainsi que les résultats sont détaillés dans le tableau 7.2.

Nous présentons sur la figure 7.4 trois configurations de brosses de polyélectrolytes chargées  $f = 0,5$  soumises à une force de cisaillement  $\dot{\gamma}_a = 0,06$  séparées par une distance variant de  $D = 13$  à  $D = 21$ . Contrairement aux autres systèmes présentés dans les précédents chapitres, les chaînes sont étendues mais pas suivant l'axe normal aux surfaces greffées. En effet, l'introduction d'une force de cisaillement entraîne une inclinaison des chaînes par rapport à la normale.

Les profils de densité des monomères pour le système chargé  $f = 0,5$  sont présentés en fonction de  $z/D$  sur la figure 7.5. Nous constatons que les profils présentent tous un aspect en palier qui est de plus en plus prononcé avec la diminution de  $D$ . Les profils des systèmes cisailés sont très semblables aux profils des systèmes à l'équilibre comme le montre la figure. Néanmoins, nous pouvons remarquer que le cisaillement à

$D$	$\langle z_m \rangle$	$\langle I \rangle$	$\langle \zeta \rangle$	$\langle \eta_{min} \rangle$
$f = 0$				
8	6,8	$3,6 \cdot 10^{-2}$	$5,6 \cdot 10^{-2}$	3,1
10	7,2	$2,9 \cdot 10^{-2}$	$4,6 \cdot 10^{-2}$	2,8
13	7,8	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$3,6 \cdot 10^{-2}$	2,3
15	8,4	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$3,2 \cdot 10^{-2}$	2,1
17	9,2	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$2,9 \cdot 10^{-2}$	1,8
19	9,8	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$	1,5
25	11,0	$5,6 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	0,9
$f = 0,5$				
8	6,9	$3,6 \cdot 10^{-2}$	$3,7 \cdot 10^{-2}$	3,0
10	7,3	$2,9 \cdot 10^{-2}$	$3,9 \cdot 10^{-2}$	2,9
13	7,9	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$4,0 \cdot 10^{-2}$	2,3
15	8,4	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$4,1 \cdot 10^{-2}$	1,9
17	9,3	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$4,3 \cdot 10^{-2}$	1,5
19	9,7	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$3,8 \cdot 10^{-2}$	1,3
21	10,5	$8,7 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$	1,2
25	11,6	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$	0,9
$f = 1,0$				
8	7,0	$3,6 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$	3,2
10	7,2	$2,9 \cdot 10^{-2}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$	2,9
13	7,8	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$3,2 \cdot 10^{-2}$	2,3
15	8,7	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$3,4 \cdot 10^{-2}$	2,0
17	9,4	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$3,5 \cdot 10^{-2}$	1,7
19	10,0	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$3,6 \cdot 10^{-2}$	1,4
21	10,6	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$3,6 \cdot 10^{-2}$	1,2
25	12,0	$4,2 \cdot 10^{-3}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$	1,0

TABLE 7.2 – Distance entre les surfaces  $D$ , hauteur moyenne de la brosse de polymères  $\langle z_m \rangle$ , interpénétration  $\langle I \rangle$ , friction  $\langle \zeta \rangle$  et viscosité minimale moyenne  $\langle \eta_{min} \rangle$  pour des systèmes de brosses de PELs en interaction ayant une densité de greffage  $\rho_a = 0,50$  pour différentes fractions de charge  $f$  et distances de séparation  $D$ .

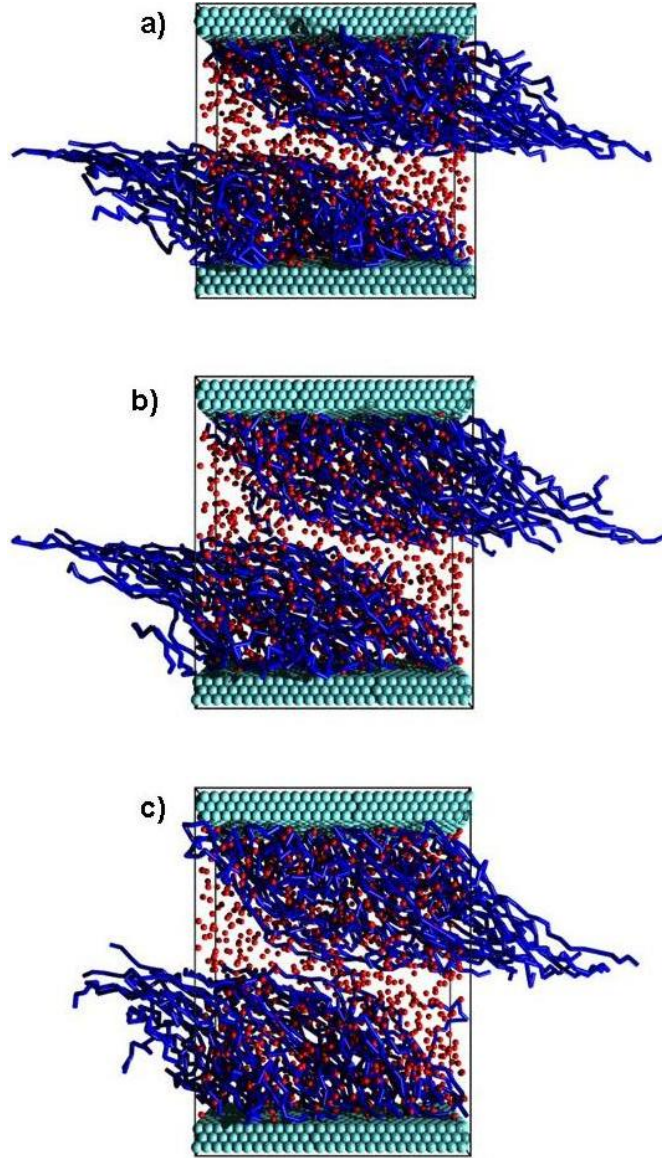


FIGURE 7.4 – Configurations de brosses de polyélectrolytes en interaction chargées  $f = 0,5$  soumises à une force de cisaillement  $\dot{\gamma}_a = 0,06$  pour différentes distances entre les surfaces : (a)  $D = 13$ , (b)  $D = 17$  et (c)  $D = 21$ .

pour effet d'accentuer l'aspect en palier des profils lorsque  $D$  est faible et surtout de diminuer l'interpénétration entre les brosses quelle que soit la distance de séparation.

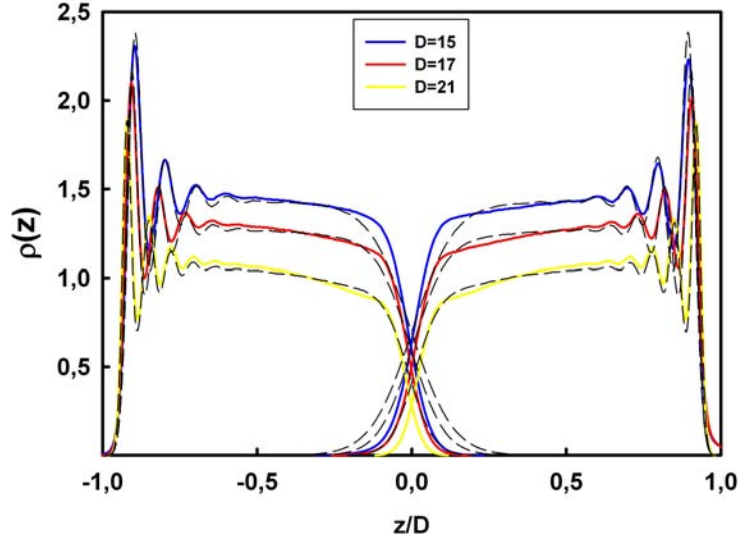


FIGURE 7.5 – (a) Profils de densité des monomères d'un système de brosses de PELs chargées  $f = 0,5$  soumises à une force de cisaillement  $\dot{\gamma}_a = 0,06$  (en couleur) et à l'équilibre (en pointillés) pour différentes distances de séparations  $D$ .

En effet, les valeurs du coefficient d'interpénétration moyen  $\langle I \rangle$  reportées dans le tableau 7.2 sont inférieures aux valeurs calculées pour un système à l'équilibre (tableau 6.3). Nous pouvons comparer la nette diminution de l'interpénétration sur la figure 7.6b. Il est intéressant de noter que l'interpénétration entre un système à l'équilibre et un système cisailé est assez proche lorsqu'il est faiblement comprimé ( $D/2h_0 > 0,9$ ) et que la variation de l'interpénétration diminue de façon significative lorsque le taux de compression diminue. Ce phénomène sera par la suite discuté lors de l'étude du coefficient de friction des systèmes simulés.

Nous pouvons relier ce phénomène à la diminution de l'épaisseur des brosses de polymères lorsque qu'elles sont soumises à une force de cisaillement (figure 7.6a). Cette contraction sous l'effet d'un cisaillement a déjà été remarquée en simulation [31, 70, 154] mais s'oppose aux théories qui ont tendance à prévoir un allongement

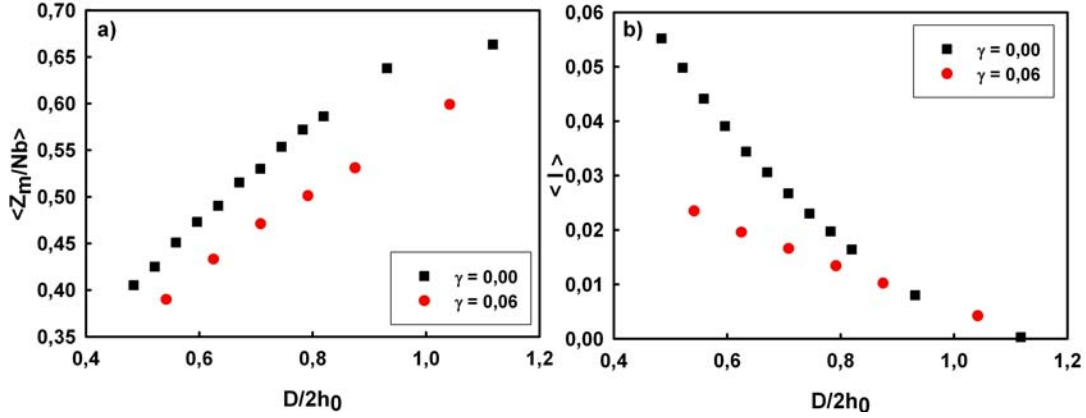


FIGURE 7.6 – (a) Comparaison de la hauteur et (b) de l'interpénétration moyenne des brosses de polyélectrolytes chargées  $f = 1,0$  à l'équilibre (en noir) et soumises à une force de cisaillement (en rouge).

des chaînes [155, 156]. Quant aux résultats expérimentaux, des études suggèrent que l'épaisseur des brosses demeure constante lors de l'application d'un cisaillement [157, 158]. Cette différence peut s'expliquer par la différence des valeurs des taux de cisaillement étudiés. En effet, les valeurs de taux de cisaillement utilisées en dynamique des particules dissipatives sont cent fois plus importantes que celles généralement employées par les dispositifs expérimentaux.

L'évaluation des coefficients de friction des systèmes cisailés a été réalisée à partir des composantes normale  $P_{zz}$  et tangentielle  $P_{xz}$  du tenseur de pression. Nous présentons sur les figures 7.7a et 7.7b, les profils suivant la direction  $z$  des composantes  $P_{xz}$  et  $P_{zz}$  pour un système chargé  $f = 0,5$  à deux distances de séparation  $D = 13$  et  $D = 21$ . Nous constatons que les profils des composantes sont plats, traduisant un équilibre mécanique respecté malgré l'introduction d'une force de cisaillement.

Les profils de friction locale correspondant sont présentés sur la figure 7.7c et sont également plats suivant la direction  $z$  normale aux surfaces greffées. Les profils de viscosité locale sont quant à eux donnés par la figure 7.7d et sont en accord avec les profils de vitesse  $v_x(z)$  des différentes espèces du système présentés sur la figure 7.8. Il est important de noter que le profil de vitesse des contre-ions est identique à celui des monomères traduisant une forte interaction entre les deux espèces. L'ensemble po-



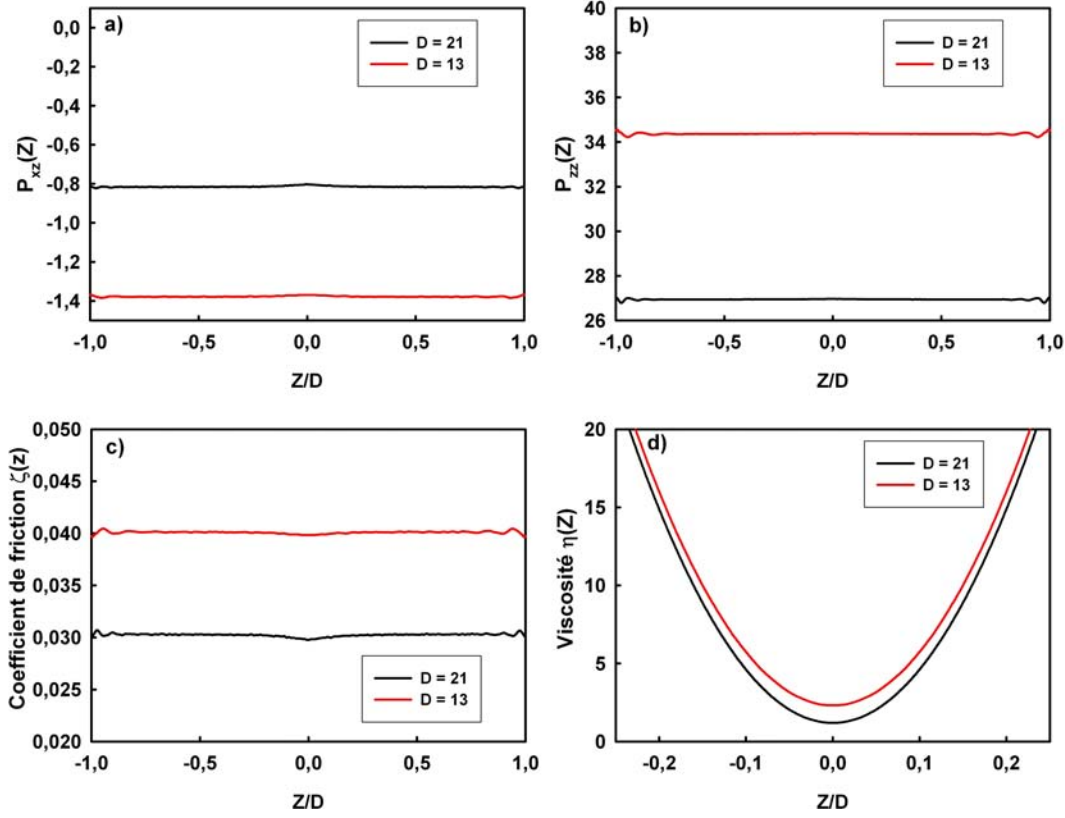


FIGURE 7.7 – (a) Composantes tangentielle  $P_{xz}$  et (b) normale  $P_{zz}$  du tenseur de pression, (c) profils de friction et (d) de viscosité pour deux systèmes de brosses de PELs chargées  $f = 0,5$  à différentes distances de séparations.

lymère et contre-ions se comporte comme s'il représentait une extension de la surface.

Nous avons tracé sur la figure 7.9a l'évolution du coefficient de friction  $\langle \zeta \rangle$  en fonction du taux de compression pour trois fractions de charge. C'est la première fois que ce type de profil est donné pour un système de brosses de polyélectrolytes. Nous constatons tout d'abord que la friction augmente presque linéairement pour un système neutre dans le domaine de compression étudié. Le comportement des brosses chargées est quant à lui plus complexe. Nous remarquons que le coefficient de friction augmente lorsque le système est faiblement comprimé avant de diminuer lorsque le taux de compression devient plus important. Nos résultats montrent également

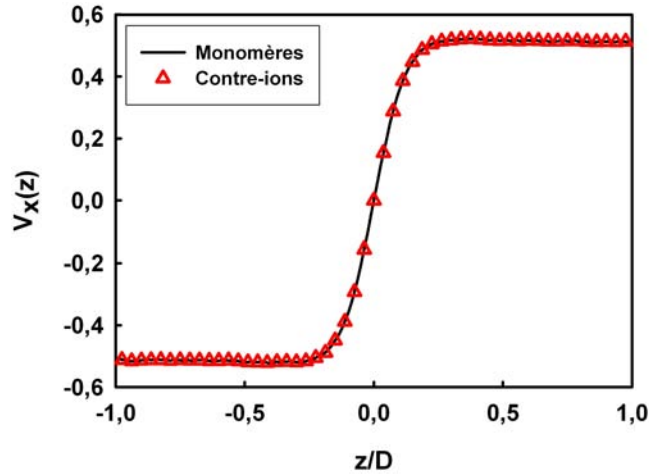


FIGURE 7.8 – Profils de vitesse des monomères et des contre-ions pour un système de brosses de PELs chargées  $f = 0,5$  pour une distance de séparation  $D = 17$ .

que pour un faible taux de compression, le coefficient de friction augmente avec la fraction de charge. Ce résultat peut s'expliquer par le gonflement des brosses de polyélectrolytes dû à la présence de charges électrostatiques. La figure 7.9d montre que l'élongation des chaînes augmente avec la fraction de charge pour un même taux de compression. Cependant, ce profil de friction peut dépendre de la densité de greffage  $\rho_a$ , une étude systématique en fonction de ce paramètre devrait permettre de mieux comprendre ce phénomène.

Il est par contre important de noter que pour un taux de compression important ( $D/2h_0 \approx 0,5$ ) le coefficient de friction d'un système chargé  $f = 1,0$  est plus faible que celui d'une brosse neutre. La diminution du coefficient de friction avec le taux de compression intervient malgré l'augmentation de l'interpénétration entre les deux brosses de polyélectrolytes (figure 7.9b). Le rôle des interactions électrostatiques entre les monomères chargés et les contre-ions est donc très important dans la diminution de la friction du système. Ce résultat est en accord avec les différents travaux menés sur les brosses de polyélectrolytes soumises à une force de cisaillement et doit être mis en relation avec la variation de l'interpénétration d'un système cisailé présenté par la figure 7.6b. En effet, la modification du comportement est notable pour le système totalement chargé lorsque  $D/2h_0 \approx 0,9$ , c'est-à-dire lorsque l'interpénétration

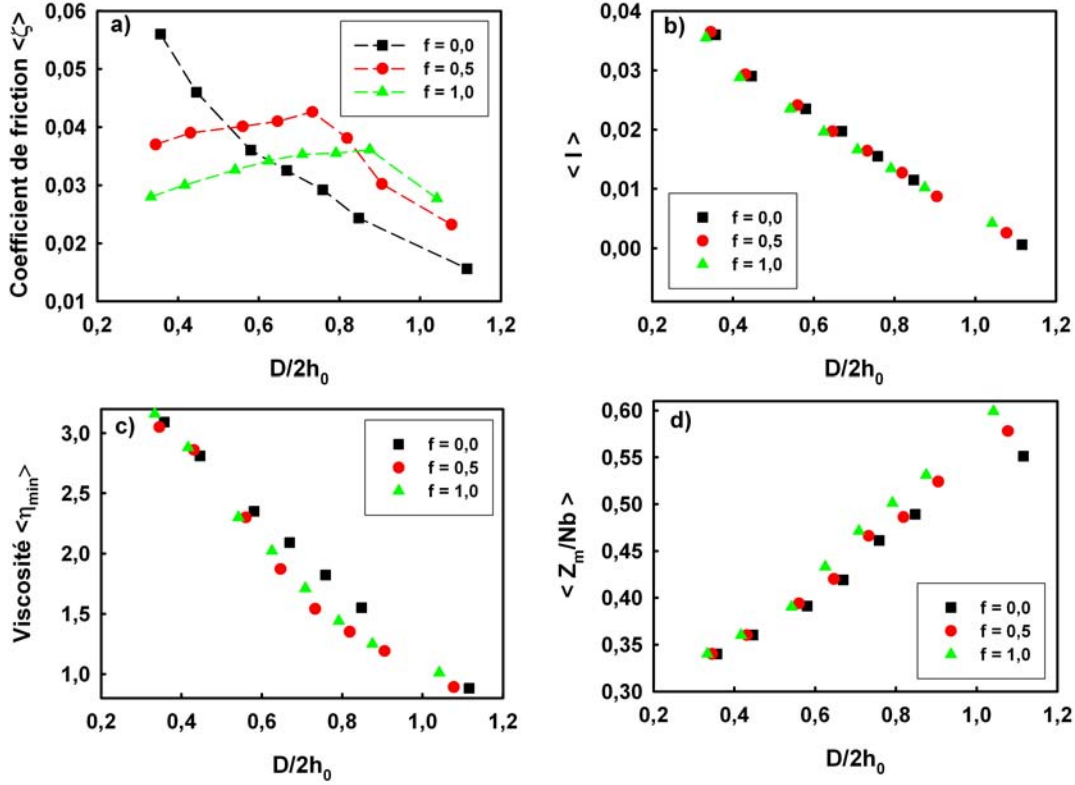


FIGURE 7.9 – (a) Coefficient de friction, (b) interpénétration, (c) viscosité minimale et (d) hauteur moyenne des brosses de PELs pour différentes fractions de charge  $f$  en fonction du taux de compression du système.

du système cisailé diffère de celle du système à l'équilibre. Il en va de même pour le système chargé  $f = 0,5$ , où le changement de comportement intervient lorsque  $D/2h_0 \approx 0,75$ . Nous pouvons penser que les interactions électrostatiques entre les brosses de polyélectrolytes modifient la structuration du système à ces taux de compression et diminuent le coefficient de friction. Il est donc logique que cette modification de comportement intervienne pour un taux de compression plus faible lorsque le système est totalement chargé. Des études menées sur des brosses de polymères neutres [33] montrent qu'à partir d'un taux de compression élevé ( $D/2h_0 < 0,4$ ), la friction

augmente considérablement. Cependant, de tels taux de compression sont difficiles à modéliser avec des brosses de polyélectrolytes fortement greffées. En effet, la méthode PPPM utilisée pour évaluer les interactions électrostatiques est difficilement applicable à des systèmes fortement comprimés et chargés. Des essais sur des systèmes moins densément greffées sont actuellement en cours.

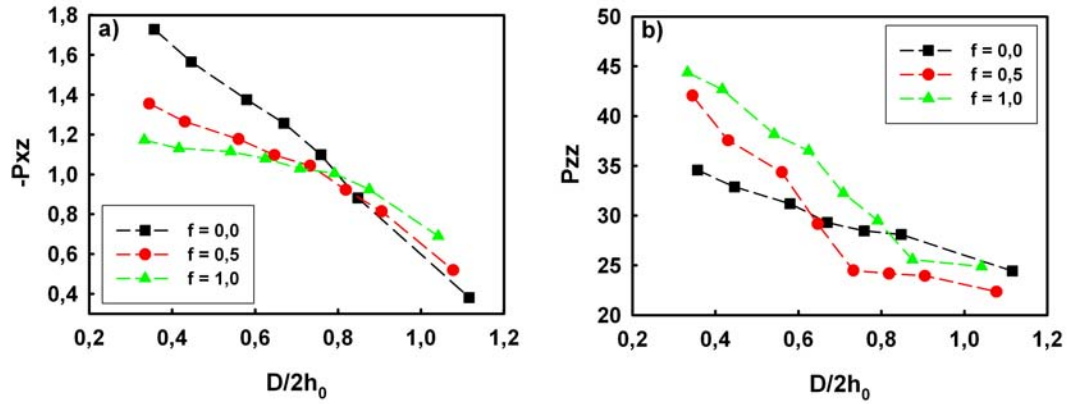


FIGURE 7.10 – (a) Composantes tangentielle  $P_{xz}$  et (b) normale  $P_{zz}$  du tenseur de pression en fonction de la distance de séparation entre les surfaces  $D$ .

Afin d'expliquer l'évolution du coefficient de friction avec la fraction de charge nous avons représenté l'évolution des composantes tangentielle  $P_{xz}$  et normale  $P_{zz}$  du tenseur de pression en fonction de la distance de séparation entre les surfaces  $D$  sur la figure 7.10. Nous pouvons constater que les composantes du tenseur de pression augmentent avec le taux de compression et qu'un changement assez net intervient lorsque  $D/2h_0 \approx 0,9$  pour  $f = 1,0$  et lorsque  $D/2h_0 \approx 0,75$  pour  $f = 0,5$ . En effet la composante tangentielle  $P_{xz}$  des systèmes chargés diminue à partir de ces taux de compression alors que la composante normale  $P_{zz}$  augmente. Le changement de comportement est d'autant plus net que la fraction de charge est importante, indiquant que les interactions électrostatiques entre les deux brosses jouent un rôle important dans l'évolution du coefficient de friction des systèmes.

Nous présentons également l'évolution de la viscosité minimale des systèmes simu-

lés en fonction du taux de compression sur la figure 7.9c. Comme nous l’attendions, la viscosité augmente avec la compression mais il est important de noter que la viscosité des systèmes chargés est plus faible que celle du système neutre. L’évolution de la viscosité du système neutre est quasiment linéaire dans le domaine de compression étudié alors que l’augmentation est plus faible pour les systèmes chargés. Nous remarquons également que la viscosité des deux systèmes chargés est très semblable sur le domaine de compression étudié et que, pour une forte compression, la viscosité des trois systèmes devient très proche.

Nos résultats traduisent un comportement plus complexe que celui obtenu en dynamique des particules dissipatives par Sirchabesan et Giasson [41]. En effet, leurs travaux montrent que le coefficient de friction d’une brosse chargée est inférieur à celui d’une brosse neutre quel que soit le taux de compression du système. Mais leur étude prend en compte de nombreux paramètres que nous n’avons pas étudié comme la concentration en sel  $c_s$  ou la densité de greffage des systèmes  $\rho_a$ . De plus, le calcul du coefficient de friction reste problématique dans leur étude.

## 7.4 Conclusion

Nous avons étudié dans ce chapitre le comportement de brosses de polyélectrolytes en interaction soumises à un cisaillement. Nous avons fait varier la valeur du taux de cisaillement  $\dot{\gamma}_a$  et la distance de séparation entre les surfaces  $D$ .

Nous avons dans un premier temps mis en évidence l’augmentation du coefficient de friction  $\zeta$  avec le taux de cisaillement. Cette évolution est linéaire pour des taux de cisaillement  $\dot{\gamma}_a$  compris entre 0,02 et 0,10 pour deux distances  $D$ . Les profils de friction locale pour tous les systèmes sont plats et démontrent que la dynamique des particules dissipatives peut être utilisée pour évaluer la friction de systèmes chargés en interaction. Cet aspect est fondamental pour démontrer l’équilibre thermodynamique du système et permettre le calcul du coefficient de friction. Nous avons également montré que la viscosité minimale  $\eta_{min}$  diminue avec l’augmentation du taux de cisaillement. L’épaisseur des brosses de polyélectrolytes n’est quant à elle que peu modifiée par la valeur du taux de cisaillement. Par contre, l’interpénétration des brosses diminue lorsque le taux de cisaillement augmente. Nous avons également montré que l’augmentation de la force de cisaillement avait pour conséquence l’ac-

cumulation des contre-ions à l'interface des deux brosses. Cette accumulation peut expliquer les propriétés lubrifiantes des brosses de polyélectrolytes.

Nous avons par la suite étudié le comportement de brosses de polyélectrolytes soumises à une force de cisaillement pour différentes fractions de charge  $f$ . Nous avons montré que l'application d'une force de cisaillement a pour effet de diminuer l'épaisseur et l'interpénétration des brosses de polyélectrolytes par rapport à un système à l'équilibre. Nos résultats montrent que le coefficient de friction d'un système chargé est plus important que pour un système neutre à faible compression. Cette augmentation de la friction est probablement due au gonflement des brosses de polyélectrolytes sous l'effet des interactions électrostatiques. Le coefficient de friction pour les brosses chargées diminue lorsque le système est fortement comprimé et cette diminution intervient plus rapidement pour un système totalement chargé. Lorsque le taux de compression devient très important, le coefficient de friction pour un système chargé est plus faible que pour un système neutre malgré une interpénétration équivalente. A partir d'un certain taux de compression, la friction d'une brosse de polymères neutre augmente brusquement [32] alors que celle de systèmes chargés semble amorcer une décroissance. Cette décroissance est d'autant plus marquée que la fraction de charge est importante. Il faudra vérifier si de tels CV mickael simonds sont obtenus avec des densités de greffage plus faibles de façon à modéliser des taux de compression plus importants.

Nous avons également montré que la viscosité au sein des systèmes simulés était plus faible pour les brosses de polyélectrolytes que pour les brosses neutres. L'augmentation de la viscosité avec la compression du système est également plus faible pour un système chargé que pour un système neutre.

Nous avons donc reproduit en dynamique des particules dissipatives le caractère lubrifiant des brosses de polyélectrolyte mais nos résultats montrent que cet effet n'intervient que pour un certain taux de compression [159]. Ce résultat est en lui même très attractif mais dépend d'un certain jeu de paramètres (densité de greffage, fraction de charge, magnitude des forces électrostatiques, présence d'électrolytes) et nécessite de plus amples études pour être généralisé.



---

## CONCLUSION

---

Comme nous l'avons vu auparavant les propriétés des brosses de polyélectrolytes dépendent d'un certain nombre de paramètres tels que la fraction de charge  $f$ , la densité de greffage  $\rho_a$ , la longueur de chaîne  $N$ , la concentration en sel ajouté  $c_s$  et la valence  $Z_i$  des ions ajoutés. Un certain nombre de lois d'échelle et de théories ont été développées pour reproduire le comportement de ces brosses, en particulier pour l'épaisseur de la brosse  $h$  et de la couche de contre-ions  $H$ , l'interpénétration  $I$  et la pression au sein du système  $P$ . De plus, quelques travaux expérimentaux ont permis de discuter ces théories.

La simulation numérique de type moléculaire ou mésoscopique est alors une technique intéressante pour à la fois vérifier les théories et compléter les expériences. En effet, les simulations permettent plus facilement d'examiner les dépendances entre les différents paramètres caractéristiques de ces systèmes. Encore faut-il utiliser une méthode de simulation qui permet de calculer des propriétés sur des échelles spatiales et temporelles appropriées à ces systèmes macromoléculaires complexes. C'est pour cette raison que nous avons utilisé une méthode mésoscopique : la dynamique des particules dissipatives [93, 94].

Ce travail de thèse s'inscrit dans la continuité des travaux réalisés sur des systèmes de brosses de polymères neutres au sein du Laboratoire des Interactions Moléculaires de l'Université Blaise Pascal [28, 29, 30, 31, 32, 33]. Ces travaux ont permis de développer des méthodologies de simulation dans différents ensembles statistiques. L'étude de la compression a été réalisée dans l'ensemble Grand Canonique [30] et l'étude des forces de friction sous compression a également été réalisée dans cet en-



semble sous une sollicitation extérieure de cisaillement [31]. Ces travaux ont permis de reproduire le comportement lubrifiant des brosses de polymères neutres par rapport à des surfaces non traitées. Des travaux expérimentaux ont montré que les brosses de polyélectrolytes permettent de réduire d'avantage les forces de friction que les brosses neutres [35, 36, 38, 39, 41]. C'est dans ce contexte scientifique que s'est situé mon travail.

Le développement récent de méthodologies pour le calcul des interactions électrostatiques en dynamique des particules dissipatives [42, 43] a ouvert la possibilité d'étudier les brosses de polyélectrolytes. De plus, la technique (DPD) permet de prendre en compte explicitement les particules de solvant. Les simulations précédentes de type moléculaire ne représentaient pas explicitement le solvant ; cette différence peut avoir un impact sur la forme du profil de densité des monomères.

Nous avons donc adapté les deux techniques de calcul des interactions électrostatiques, basées sur la sommation d'Ewald (EW3DC) [43] et la méthode *particle-particle particle-mesh* (PPMPM) [42], à la simulation de systèmes périodiques à deux dimensions à l'aide de l'approximation de grande cellule [111]. Nous avons établi qu'une telle approximation ne modifie par l'équilibre thermodynamique des systèmes chargés. Nous avons également comparé l'influence des deux techniques sur les propriétés structurales de monobrosses de polyélectrolytes. Nous avons mis en évidence que les deux méthodes étaient équivalentes en démontrant l'égalité des équilibres thermodynamiques et des propriétés structurales des systèmes [134]. Nous avons également estimé l'impact de ces méthodologies sur le temps de calcul des simulations. Nous avons mis en évidence que la méthode PPPM permettait un gain calculatoire non négligeable et c'est cette méthode qui a été retenue par la suite pour la modélisation des polyélectrolytes.

Nous avons par la suite étendu nos travaux à l'étude de systèmes de monobrosses de polyélectrolytes. Nous avons examiné la dépendance des propriétés structurales des brosses en fonction de la fraction de charge  $f$ , la densité de greffage  $\rho_a$  et la concentration en sel ajouté  $c_s$ . Nous avons tout d'abord mis en évidence l'effet très important de la fraction de charge de la chaîne de polyélectrolytes sur les propriétés structurales des brosses. La condensation des contre-ions dans les systèmes simulés explique en grande partie la structuration très nette des brosses avec l'augmentation de la fraction de charge. Nous avons également montré l'influence de la densité de greffage sur l'épaisseur de la brosse de polyélectrolytes et la condensation des contre-

ions. Les simulations montrent que les brosses de polyélectrolytes adoptent un régime non linéaire osmotique caractérisé par une extension importante des brosses. Nos résultats ont confirmé les hypothèses de Seidel *et al.* sur ce régime [19, 21, 77]. Nous avons également étudié le comportement de ces systèmes en présence de sel et confronté avec succès nos résultats [142] aux différentes lois d'échelle [23] proposées. Nous avons vérifié que l'épaisseur de la brosse diminue à partir d'une certaine concentration en sel. Cependant nous n'avons pas pu explorer totalement le comportement de brosses dans le régime de brosses salées [5]. Ce régime est encore difficilement accessible en simulation numérique en raison des fortes concentrations en sels qu'il nécessite.

Nos travaux se sont ensuite portés sur la modélisation de l'interaction entre deux brosses de polyélectrolytes. Un nouveau phénomène intervient, il concerne l'interpénétration entre les chaînes de polymères des surfaces opposées. Nous avons tout d'abord réalisé une étude en faisant varier la fraction de charge des chaînes de polyélectrolytes et leur densité de greffage à une distance de séparation donnée. Nous avons caractérisé les différents comportements entre ces systèmes et les monobrosses de polyélectrolytes étudiées précédemment. En effet, les interactions entre les deux brosses de polyélectrolytes contractent les brosses et modifient les profils de densité des monomères. La condensation des contre-ions augmente par rapport à un système de monobrosses et peut expliquer la contraction des chaînes. Nous avons également étudié ces systèmes en fonction de la distance de séparation dans l'ensemble Grand Canonique et montré l'effet de la fraction de charge sur leur structuration. L'analyse de l'interpénétration en fonction de la distance de séparation révèle que l'interpénétration des deux brosses est plus faible pour un système chargé à un taux de compression donné. L'interpénétration et la pression calculées en fonction de la distance de séparation reproduisent [146] les lois d'échelle proposées dans la littérature [5, 25].

Le dernier chapitre relate un travail exploratoire sur la friction des brosses de polyélectrolytes. En effet, les résultats reportés dans ce chapitre méritent d'être complétées par de nouvelles simulations. Cependant, les premiers résultats sont très encourageants. Nous avons établi un jeu de paramètres approprié pour le calcul de la friction et le respect des équilibres thermodynamiques échantillonnés par la dynamique des particules dissipatives. Nous avons démontré que le profil de la friction était homogène dans la cellule de simulation. C'est une étape primordiale pour l'estimation des propriétés lubrifiantes des brosses de polyélectrolytes sous compression.

Nous avons ensuite déterminé la friction en fonction du taux de compression pour des brosses totalement chargées ( $f = 1, 0$ ) et neutres. Le résultat principal que nous avons établi est que le coefficient de friction des brosses chargées décroît à partir d'un certain taux de compression pour devenir inférieur à celui des brosses neutres [159]. D'un point de vue structural, nous avons remarqué que l'introduction d'une contrainte extérieure de cisaillement a pour effet de concentrer les contre-ions dans la zone d'interpénétration. Ce phénomène peut expliquer les performances lubrifiantes de ces systèmes.

Ces travaux ont permis d'établir que la dynamique des particules dissipatives était une méthode appropriée pour reproduire les caractéristiques de brosses de polyélectrolytes soumises à une sollicitation extérieure de cisaillement et de compression.

Les perspectives liées à cette thèse concernent le calcul de la friction sur des brosses de polyélectrolytes modifiées par la présence de sels. En effet, nous avons montré que le cisaillement conduisait à une accumulation de contre ions dans la zone d'interpénétration. Il semble alors opportun d'étudier l'impact de l'ajout de sel dans la boîte qui devrait modifier le bilan des charges dans cette zone et les forces de friction du système. Il est également intéressant d'étudier des densités de greffage plus petites pour atteindre des taux de compression plus importants. L'analyse de la friction à forte compression est un challenge intéressant. Calculer la friction dans des brosses de polyelectrolyte dans du mauvais solvant est attractif car beaucoup de polyélectrolytes présentent des chaînes carbonées insolubles dans l'eau. De plus, la structure des brosses de polyelectrolyte dans du mauvais solvant est encore peu connu.

L'introduction des interactions électrostatiques en dynamique des particules dissipatives offre également de nombreuses perspectives pour l'interaction entre polyelectrolyte et tensio-actifs en solution dans le cadre par exemple de l'adsorption compétitive sur une surface. Dans une perspective plus éloignée de simulation multi-échelle, la modélisation des interactions électrostatiques à un niveau mésoscopique est une étape importante pour pouvoir relier ce type d'interactions au niveau moléculaire. Cela donne une dimension supplémentaire aux méthodes mésoscopiques et devrait permettre dans le cadre d'un rapprochement entre les différentes méthodes une meilleure prise en compte des spécificités des interactions et des descriptions du niveau moléculaire.





---

## Bibliographie

---

- [1] Fontanille, M. ; Gnanou, Y. ; *Chimie et physico-chimie des polymères* **Dunod** (2002).
- [2] Tripathy, S. K. ; Kumar, J. ; Nalwa, H. S. ; *Handbook of Polyelectrolytes and their Applications, vol 1-3* **Stevenson Ranch : American Scientific Pub.** (2002).
- [3] Klein, J. ; Kamiyama, K. ; Yoshizawa, H. ; Israelachvili, J. N. ; Fredrickson G. H. ; Pincus, P. ; Fetters L. J. ; *Macromolecules* **1993**, *26*, 5552.
- [4] Napper, D. H. ; *Polymeric Stabilisation of Colloidal Dispersions* **Academic Press : New York** (1983).
- [5] Pincus, P. ; *Macromolecules* **1991**, *24*, 2912.
- [6] Aksay, I. A. ; Trau, M. ; Manne S. ; Honma, I. ; Yao, N. ; Zhou, L. ; Fenter, P. ; Eisenberger, P. M. ; Gruner, S. M. ; *Sciences* **1996**, *273*, 892.
- [7] Galaev, I. ; Mattiasson, B. ; *Trends Biotechnol.* **1999**, *17*, 335.
- [8] Alexander, S. ; *J. Phys.* **1977**, *38*, 983.
- [9] Luckham P. F. ; Klein, J. ; *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* **1984**, *80*, 865.
- [10] Tauton, H. J. ; Toprakcioglu, C. ; Fetters, L. J. ; Klein, J. ; *Nature* **1988**, *332*, 712.
- [11] Israelachvili, J. ; *Intermolecular and Surface forces* **Academic Press, London** (1992).
- [12] Guenoun, P. ; Schlachli, A. ; Sentenac, D. ; Mays, J. W. ; Benattar, J. J. ; *Phys. Rev. Let.* **1995**, *74*, 3628.

- 
- [13] Habicht, J. ; Schmidt, M. ; Rühe, J. ; Johannsmann, D ; *Langmuir* **1999**, *15*, 2460.
- [14] Konradi, R. ; Rühe, J. ; *Macromolecules* **2004**, *37*, 6954.
- [15] Miklavic, S. J. ; Marcelja, S. ; *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 6718.
- [16] Misra, S. ; Varanasi, S. ; Varanasi P. P. ; *Macromolecules* **1999**, *22*, 5173.
- [17] Borisov, O. V. ; Birstein, T. M. ; Zhulina, E. B. ; *J. Phys. II* **1977**, *1*, 521.
- [18] Seidel, C. ; Netz, R. ; *Macromolecules* **2000**, *33*, 634.
- [19] Csajka, F. S. ; Seidel, C. ; *Macromolecules* **2000**, *33*, 2728.
- [20] Csajka, F. S. ; Netz, R. R. ; Seidel, C. ; Joanny, J. F. ; *Eur. Phys. J. E* **2001**, *4*, 505.
- [21] Seidel, C. ; *Macromolecules* **2003**, *36*, 2536.
- [22] Naji, A. ; Netz, R. R. ; Seidel, C. ; *Eur. Phys. J. E* **2003**, *12*, 223.
- [23] Kumar, N. A. ; Seidel, C. ; *Macromolecules* **2005**, *38*, 9341.
- [24] Naji, A. ; Seidel, C. ; Netz, R. R. ; *Adv. Polym. Sci.* **2006**, *198*, 149.
- [25] Kumar, N. A. ; Seidel, C. ; *Phys. Rev. E* **2007**, *76*, 20801.
- [26] Hehmeyer, O. J. ; Stevens, M. J. ; *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 134909.
- [27] Hehmeyer, O. J. ; Gaurav A. ; Panagiotopoulos, A. Z. ; Szieifer, I. ; *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 244902.
- [28] Malfreyt, P. ; Tildesley, D. J. ; *Langmuir* **2000**, *16*, 4732.
- [29] Irfachsyad, D. ; Tildesley, D. J. ; Malfreyt, P. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 3008.
- [30] Goujon, F. ; Malfreyt, P. ; Tildesley, D. J. ; *Chem. Phys. Chem.* **2004**, *5*, 457.
- [31] Goujon, F. ; Malfreyt, P. ; Tildesley, D. J. ; *Mol. Phys.* **2005**, *103*, 2675.
- [32] Goujon, F. ; Malfreyt, P. ; Tildesley, D. J. ; *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 34902.
- [33] Goujon, F. ; Malfreyt, P. ; Tildesley, D. J. ; *Macromolecules* **2009**, *42*, 4310.
- [34] Abraham, T. ; Giasson, S. ; Gohy, J. F. ; Jerome, R. ; *Langmuir* **2000**, *16*, 4286.
- [35] Raviv, U. ; Tadmor, R. ; Klein, J. ; *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 8125.
- [36] Raviv, U. ; Frey, J. ; Sak, R. ; Laurat, P. ; Tadmor, R. ; Klein, J. ; *Langmuir* **2002**, *18*, 7482.
- [37] Raviv, U. ; Klein, J. ; *Science* **2002**, *297*, 1540.

- 
- [38] Raviv, U. ; Giasson, S. ; Kampf, N. ; Gohy, J. F. ; Jerome, R. ; Klein, J. ; *Nature* **2003**, *425*, 163.
  - [39] Dunlop, I. E. ; Briscoe, W. H. ; Titmuss, S. ; Jacobs, R. M. J. ; Osborne, V. L. ; Edmondson, S. ; Huck, W. T. S. ; Klein, J. ; *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 3947.
  - [40] Sokoloff, J. B. ; *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 14901.
  - [41] Sirchabesan, M. ; Giasson, S. ; *Langmuir* **2007**, *23*, 9713.
  - [42] Groot, R. D. ; *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 11265.
  - [43] Gonzalez-Melchor, M. ; Mayoral E. ; Velazquez M. E. ; Alejandre J. ; *J. Chem. Phys.* **2005**, *125*, 224107.
  - [44] Flory, P. J. ; *Principles of Polymer Chemistry* **Cornell University Press : Ithaca**, (1953).
  - [45] Yamakawa, H. ; *Modern Theory of Polymer Solutions* **Harper & Row : New York**(1971).
  - [46] de Gennes, P. G. ; *Scaling Concepts in Polymer Physics* **Cornell University : Ithaca** (1979).
  - [47] Tirtaatmadja, V. ; Tam, K. C. ; Jenkins, R. D. ; *Macromolecules* **1997**, *30*, 3271.
  - [48] Raphael, E. ; Joanny, J. F. ; *Europhys. Lett.* **1990**, *13*, 623.
  - [49] Uyaver, S. ; Seidel, C. ; *Europhys. Lett.* **2003**, *64*, 536.
  - [50] Khokhlov, A. R. ; Khachaturian, K. A. ; *Polymer* **1982**, *13*, 1742.
  - [51] Netz, R. R. ; Orland, H. ; *Eur. Phys. J. B.* **1999**, *8*, 81.
  - [52] Everaers, R. ; Milchev, A. ; Yamakov, V. ; *Eur. Phys. J. E.* **2002**, *8*, 3.
  - [53] Manning, G. S. ; *J. Chem. Phys* **1969**, *51*, 924.
  - [54] Manning, G. S. ; *J. Chem. Phys* **1969**, *51*, 934.
  - [55] Manning, G. S. ; *Biophys. Chem.* **1977**, *7*, 95.
  - [56] Manning, G. S. ; *Rev. Biophys.* **1978**, *11*, 79.
  - [57] Health, P. J. ; Schurr, J. M. ; *Phys. Rev. Lett.* **1989**, *63*, 1074.
  - [58] Oosawa, F. ; *Polyelectrolytes* **Marcel Dekker : New York** (1971).
  - [59] de Gennes, P. G. ; *Macromolecules* **1980**, *13*, 1069.
  - [60] de Gennes, P. G. ; *J. Phys.* **1976**, *37*, 1445.



- 
- [61] Skvortsov, A. M. ; Gorbunov, A. A. ; Pavlushkov, V. A. ; Zhulina, E. B. ; Borisov, O. V. ; Priamitsyn, V. A. ; *Polym. Sci.* **1988**, *30*, 1706.
- [62] Grest, G. S. ; Murat, M. ; *Monte Carlo and Molecular Dynamics Simulations in Polymer Science* **Oxford University Press : New York** (1995).
- [63] Patel, S. S. ; Tirrell, M. ; *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1989**, *40*, 597.
- [64] Klein, J. ; *Pure & Appli. Chem.* **1992**, *64*, 1577.
- [65] Tauton, H. J. ; Toprakcioglu, C. ; Fetters, L. J. ; Klein, J. ; *Macromolecules* **1990**, *23*, 571.
- [66] de Gennes, P. G. ; *C. R. Acad. Sci. Paris* **1985**, *300*, 839.
- [67] Milner, S. T. ; Witten, T. A. ; Cates, M. E. ; *Macromolecules* **1988**, *21*, 2610.
- [68] Muthukumar, M. ; Ho, J. S. ; *Macromolecules* **1989**, *22*, 965.
- [69] Brady, J. F. ; Bossis, G. ; *J. Fluid. Mec.* **1985**, *155*, 105.
- [70] Grest, G. S. ; *Macromolecules* **1992**, *25*, 4149.
- [71] Grest, G. S. ; *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **1997**, *2*, 271.
- [72] Husemann, M. ; Morrison, M. ; Benoit, D. ; Frommer, J. ; Mate, C. M. ; Hinsberg, W. D. ; Hedrick, J. L. ; Hawker, C. J. ; *J Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1844.
- [73] R  he, J. ; Ballauff, M. ; Biesalski, M. ; Dziezok, P., Gr  hn, F. ; Johannsmann, D. ; *Adv. Polym. Sci.* **2004**, *165*, 3815.
- [74] Prucker, O. ; R  he, J. ; *Macromolecules* **1998**, *31*, 592.
- [75] Prucker, O. ; R  he, J. ; *Macromolecules* **1998**, *31*, 602.
- [76] Wittmer, J. ; Joanny, J. F. ; *Macromolecules* **1993**, *26*, 2691.
- [77] Ahrens, H. ; F  rster, S. ; Helm, C. A. ; Kumar, N. A. ; Naji, A. ; Netz, R. R. ; Seidel, C.J. ; *J. Phys. Chem. B* **2004**, *76*, 16870.
- [78] Romet-Lemonne, G. ; Daillant, J. ; Guenoun, P. ; Yang, J. ; Mays, J. W. ; *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 148301.
- [79] Ahrens, H. ; F  rster, S. ; Helm, C. A. ; *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *81*, 4172.
- [80] Balastre, M. ; Li, F. ; Schorr, P. ; Yang, J. ; Mays, J. W. ; Tirrell, M. V. ; *Macromolecules* **2002**, *35*, 9480.
- [81] Zhulina, E. B. ; Borisov, O. V. ; Birshtein, T. M. ; *J. Phys. II* **1992**, *2*, 63.
- [82] Borisov, O. V. ; Zhulina, E. B. ; Birshtein, T. M. ; *Macromolecules* **1994**, *27*, 4795.

- 
- [83] Zhulina, E. B. ; Wolterink, J. K. ; Borisov, O. V. ; *Macromolecules* **2000**, *33*, 4945.
  - [84] Argillier, J. F. ; Tirrell, M. ; *Theor. Chim. Acta.* **1992**, *82*, 343.
  - [85] Zhulina, E. B. ; Borisov, O. V. ; *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 5952.
  - [86] Donnan, F. G. ; *Elektrochem.* **1911**, *17*, 572.
  - [87] Pavor, P. V. ; Gearing, B. P. ; Bellare, A. ; Cohen, R. E. ; *Wear* **2004**, *256*, 1196.
  - [88] Murat, M. ; Grest, G. S. ; *Macromolecules* **1992**, *25*, 4149.
  - [89] Hayashi, S. ; Abe, T. ; Higashi, N. ; Niwa, M. ; Kurihara, K. ; *Langmuir* **2002**, *18*, 3932.
  - [90] Allen, M. P. ; Tildesley, D. J. ; *Computer Simulation of Liquids* **Oxford : Clarendon Press**, (1987).
  - [91] Frenkel, D. ; Smit, B. ; *Understanding Molecular Simulation* **Academic Press London, UK** (1996).
  - [92] Groot, R. D. ; *Langmuir* **2000**, *16*, 7493.
  - [93] Hoogerbrugge, P. J. ; Koelman, J. M. V. A. ; *Europhys. Lett.* **1992**, *19*, 55.
  - [94] Hoogerbrugge, P. J. ; Koelman, J. M. V. A. ; *Europhys. Lett.* **1993**, *21*, 363.
  - [95] Groot, R. D. ; Warren, P. B. ; *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 4423.
  - [96] Groot, R. D. ; Madden, T. J. ; *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 8713.
  - [97] Groot, R. D. ; Madden, T. J. ; Tildesley, D. J. ; *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 9739.
  - [98] Groot, R. D. ; Rabone K. L. ; *Biophys. J.* **2001**, *81*, 725.
  - [99] Gama Goicochea, A. ; *Langmuir* **2007**, *23*, 11656.
  - [100] Yiming, L. , Xu, G. ; Luan, Y. ; Yuan, S. ; Zhang, Z. ; *Colloids & Surfaces A.* **2007**, *23*, 11656.
  - [101] Venturoli, M. ; Smit, B. ; *Phys. Chem. Comm.* **1999**, *10*, 1.
  - [102] Filipovic, N. ; Petrovic, D. ; Jovanovic, A. ; Balos, D. ; Kojic, M. ; *J. Serbian Soc. Comp. Mec.* **2007**, *23*, 11656.
  - [103] Guskova, O. A. ; Pal, S. ; Seidel, C. ; *Europhys. Lett.* **2009**, en cours de publication.
  - [104] Español, P. ; Warren, P. B. ; *Europhys. Lett.* **1995**, *30*, 191.

- 
- [105] Otter, W. K. D.; Clarke, J. H. R.; *Internat. J. Modern Phys. C* **2000**, *11*, 1179.
- [106] Beckers, J. V. L.; Lowe C. P.; de Leeuw S. W.; *Mol. Simul.* **1998**, *20*, 369.
- [107] Eastwood, J. W.; Hockney R. W.; Lawrence D.; *Comput. Phys. Commun.* **1980**, *19*, 215.
- [108] Sagui, C.; Darden T.; Lawrence D.; *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 6578.
- [109] Ewald, P. P.; *Ann. Phys.* **1921**, *64*, 253.
- [110] Carrillo-Tripp, M.; *Ph.D. thesis Universidad Autonoma des Estado de Morelos*, (2005).
- [111] Yeh, I. C.; Berkowitz M. L.; *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 3155.
- [112] Crozier, P. S.; Rowley R. L.; Spohr E.; Henderson D.; *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 9253.
- [113] Goujon, F.; Bonal C.; Limoges B.; Malfreyt P.; *Mol. Phys.* **2008**, *106*, 1397.
- [114] Heyes, D. M.; Barber, M.; Clark, J. H. R.; *J. Chem. Soc.* **1977**, *73*, 1485.
- [115] Hautman, J.; Klein, M. L.; *Mol. Phys.* **1992**, *75*, 379.
- [116] Padding, J. T.; Briels, W. J.; *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 2846.
- [117] Padding, J. T.; Briels, W. J.; *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 925.
- [118] Padding, J. T.; Briels, W. J.; *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 10276.
- [119] Kumar, S.; Larson, R. G.; *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 6937.
- [120] Holleran, S. P.; Larson, R. G.; *Rheol. Acta.* **2008**, *47*, 3.
- [121] Irving, J. H.; Kirkwood, J. G.; *J. Chem. Phys.* **1950**, *18*, 817.
- [122] Todd, B. D.; Evans, D. J.; Daivis, P. J.; *Phys. Rev. E* **1995**, *52*, 1627.
- [123] Todd, B. D.; Daivis, P. J.; Evans, D. J.; *Phys. Rev. E* **1995**, *51*, 4362.
- [124] Rowlinson, J. S.; Widom, B.; *Molecular Theory of Capillarity Oxford : Clarendon Press* (1982).
- [125] Walton, J. P. R. B.; Tildesley D. J.; Rowlinson J. S.; Henderson J. R.; *Mol. Phys.* **1983**, *48*, 1357.
- [126] Walton, J. P. R. B.; Tildesley D. J.; Rowlinson J. S.; *Mol. Phys.* **1986**, *58*, 1013.
- [127] Harasima, A.; *Adv. Chem. Phys.* **1958**, *1*, 203.
- [128] Widom, B.; *J. Stat. Phys.* **1978**, *19*, 563.

- 
- [129] Widom, B. ; *J. Chem. Phys.* **1963**, *39*, 2808.
- [130] Adams, D. J. ; *Mol. Phys.* **1974**, *28*, 1241.
- [131] Powles, J. G. ; Evans, W. A. B. ; Quirke, N. ; *Mol. Phys.* **1982**, *46*, 1347.
- [132] Powles, J. G. ; Holtz, B. ; Evans, W. A. B. ; *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 7804.
- [133] Lupkowski, M. ; van Swol, F. ; *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 1995.
- [134] Ibergay, C. ; Malfreyt, P. ; Tildesley, D. J. ; *J. Chem. Theory Comput.* **2009**, sous presse.
- [135] Alejandre, J. ; Tildesley, D. J. ; Chapela G. A. ; *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 4574.
- [136] Grest, G. S. ; *Macromolecules* **1994**, *27*, 418.
- [137] Toukmaji, A. Y. ; Board Jr, J. A. ; *Comp. Phys. Com.* **1996**, *95*, 73.
- [138] Greengard, L. ; Rokhlin, V. ; *J. Comp. Phys.* **1987**, *73*, 325.
- [139] Greengard, L. ; *The Rapid Evaluation of Potential Fields in Particle Systems* MIT Press : Cambridge, MA (1988).
- [140] Shimada, J ; Kaneko, H. ; Takada, T ; *J. Comp. Chem.* **1993**, *14*, 867.
- [141] Shimada, J ; Kaneko, H. ; Takada, T ; *J. Comp. Chem.* **1994**, *15*, 28.
- [142] Ibergay, C. ; Malfreyt, P. ; Tildesley, D. J. ; *J. Chem. Phys. B* **2010**, soumise.
- [143] Klein J. ; Kumacheva, E. ; Mahalu, D. ; Perahia, D. ; Fetters, L. ; *Nature* **1994**, *370*, 634.
- [144] Klein, J. ; *Ann. Rev. Mater. Sci.* **1996**, *26*, 581.
- [145] Tran Y. ; Auroy, P. ; Lee, L. T. ; *Macromolecules* **1999**, *32*, 8952. IBE101
- [146] Ibergay, C. ; Malfreyt, P. ; Tildesley, D. J. ; *Macromolecules* **2010**, en cours de rédaction.
- [147] Klein J. ; Kumacheva, E. ; Mahalu, D. ; Perahia, D. ; Fetters, L. ; *Acta Polym.* **1994**, *49*, 617.
- [148] Doyle, S. P. ; Shaqfeh, E. S. G. ; Gast, A. P. ; *Macromolecules* **1998**, *31*, 5474.
- [149] Kreer, T. ; Müser, M. H. ; Binder, K. ; Klein, J. ; *Langmuir* **2001**, *17*, 7804.
- [150] de Gennes, P. G. ; *Adv. Colloid Interface Sci.* **1987**, *27*, 189.
- [151] Abe, T. ; Higashu, N. ; Niwa, M. ; Kurihara, K. ; *Langmuir* **1999**, *15*, 7725.
- [152] Briscoe, W. H. ; Titmuss, S. ; Tiberg, F. ; Thomas, R. K. ; McGillivray, D. J. ; Klein, J. ; *Nature* **2006**, *444*, 191.

- 
- [153] Liberelle, B. ; Giasson, S. ; *Langmuir* **2008**, *25*, 1550.
- [154] Guo, H. ; Miao, L. ; Zuckermann, M. J. ; *Macromolecules* **1996**, *29*, 2289.
- [155] Rabin, Y. ; Alexander, S. ; *Europhys. Lett.* **1990**, *13*, 49.
- [156] Barrat, J. L. ; *Macromolecules* **1991**, *24*, 3704.
- [157] Nguyen, B. ; Clarke, C. J. ; Eisenberg, A. ; Rafailovich, M. H. ; Sokolov, J. ; Smith G. S. ; *J. Appl. Crystallograp.* **1997**, *30*, 680.
- [158] Baker, S. M. ; Smith G. S. ; Anastassopoulos, D. L. ; Toprakcioglu, M. H. ; Vradis, A. A. ; Bucknall, D. G. ; *Macromolecules* **2000**, *33*, 1120.
- [159] Ibergay, C. ; Malfreyt, P. ; Tildesley, D. J. ; *Macromolecules* **2010**, en cours de rédaction.

## RESUME

Une brosse de polyélectrolytes est constituée par des chaînes de polymères chargées greffées sur une surface. Le but de cette thèse est d'étudier par simulation mésoscopique (dynamique des particules dissipatives, DPD) les facteurs qui influencent les propriétés rhéologiques du système. Les interactions électrostatiques ont été incorporées dans la version initiale de la méthode DPD selon deux techniques (Ewald et PPPM). Les dépendances de la hauteur de brosse en fonction de la fraction de charge, de la densité de greffage et de la concentration en sels, calculées par la méthode DPD, suivent le régime de brosse osmotique nonlinéaire. L'interaction entre deux brosses en interaction a également été modélisée dans l'ensemble Grand Canonique. Les simulations ont démontré que l'interpénétration entre les deux brosses en interaction diminuent avec la fraction de charge. L'étude de ce système sous cisaillement a permis de démontrer que les forces de friction de brosses polyélectrolytes étaient inférieures à celles de brosses neutres à partir d'une certaine distance de séparation entre les deux surfaces greffées.

**Mots clés :** simulation mésoscopique, dynamique des particules dissipatives, brosses de polyélectrolytes, régime de brosse osmotique nonlinéaire, sels, densité de greffage, forces de friction, cisaillement.

## ABSTRACT

A polyelectrolyte brush is formed by charged polymer chains grafted onto a surface. The aim of this work is to study by mesoscopic simulations (dissipative particle dynamics, DPD), the parameters that impact on the rheological properties of the system. The electrostatic interactions have been incorporated in the original version of the DPD method by using the Ewald summation and PPPM methods. The dependences of the brush height on the charge fraction, grafting density and the salt concentration, calculated by DPD, follow the nonlinear osmotic brush regime. The interaction between two polyelectrolyte brushes has been modeled in the Grand Canonical ensemble. The DPD simulations have shown that the interpenetration coefficient between the opposing brushes decreases with the increasing charge fraction. The study of the polyelectrolyte brushes under shear has established that the frictional forces are smaller than those calculated in the neutral brushes from a given separation distance between the two surfaces.

**Keywords :** mesoscopic simulation, dissipative particle dynamics, polyelectrolyte brushes, nonlinear osmotic brush regime, salt, grafting density, frictional forces, shear.